

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(Mention Sciences)

PAR

Jean HARDOÛIN

Ingénieur Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE - Étude des Phénols du Goudron Primaire.

2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté :

Obtention d'acide nitrique concentré, par oxydation
de l'ammoniac.

Soutenues le 20 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président. M. TRAVERS.

Examineurs. { MM. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Nancy

(*Mention Sciences*)

PAR

Jean HARDOÛIN

Ingénieur Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE - Étude des Phénols du Goudron Primaire.

2^e THÈSE - Proposition donnée par la Faculté :

Obtention d'acide nitrique concentré, par oxydation
de l'ammoniac.

Soutenues le 20 Octobre 1933 devant la Commission d'examen

Président. M. TRAVERS.

Examinateurs. { MM. VAVON.
CORNUBERT.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE,
DELATOUR

Professeurs:

MM. CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
VAVON.....	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electro- chimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie.
LONGCHAMBON.	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE.....	Physique.
MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.

Chargés de cours:

MM. LAFFITTE.....	Chimie générale.
DUBREIL.....	Analyse supérieure.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL.....	Botanique.
-----------------	------------

Secrétaire: M. BERTRAND



A MES PARENTS

Témoignage d'affection
et de reconnaissance.

A MON MAITRE
M. G. VAVON,

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

Respectueux hommage.

ÉTUDE
des Phénols du Goudron Primaire

INTRODUCTION

On appelle « *Goudron primaire* » ou Goudron de basse température, celui qui se forme quand on distille de la houille à des températures maxima de 500-550°.

On trouve dans ce goudron de petites quantités de corps basiques, formés de pyridine et de ses dérivés, à côté de quelques amines, dont les premiers termes ont été caractérisés. Ces corps basiques forment 1 à 2 % de la masse du goudron. Le reste des huiles est constitué de corps neutres et de corps acides en quantités à peu près égales, variant légèrement avec l'origine du goudron.

Nous n'étudierons pas ici la séparation de ces divers constituants ; M. PAIRA ayant déjà fait la bibliographie détaillée de cette question (1). Ce qui nous a uniquement occupé dans ce travail c'est l'étude de la fraction acide du goudron primaire : fraction qui renferme un mélange très complexe de *phénols* dont nous avons essayé d'isoler des corps purs.

Ce problème a déjà été étudié souvent et par diverses méthodes. En effet la distillation de la houille à *basse température*, c'est-à-dire vers 500°, permet d'obtenir un goudron beaucoup plus riche en produits acides que le goudron de *haute température*. Cette teneur peut aller jusqu'à 50 % ; aussi conçoit-on que la récupération, puis l'isolement de ces *phénols* aient paru intéressants ; et de nombreuses recherches ont été effectuées à ce sujet. Elles ne semblent pas, cependant, avoir donné tous les résultats que l'on était en droit d'en attendre, et le prix élevé des xylénols ou homologues supérieurs purs montre bien que le problème n'est pas résolu, du point de vue industriel. Il sem-

(1) J. PAIRA : Thèse de doctorat, Nancy, 1929.

ble d'ailleurs que depuis cinq ou six ans la question ait été laissée un peu de côté.

On recherche maintenant à utiliser le mélange des phénols bruts passant au dessus de 210° , plutôt qu'à en isoler les constituants ; aussi étudie-t-on surtout la condensation des phénols pour obtenir des matières plastiques, ou leur hydrogénation en huiles neutres.

C'est que le mélange de phénols obtenu à partir du goudron primaire est extrêmement complexe. Le nombre des isomères possibles augmente considérablement quand s'accroît le nombre des carbones: Ainsi l'on compte pour les seuls phénols à chaînes saturées :

1 phénol en C_6H_6O .

3 phénols en C_7H_8O : Les 3 crésols.

9 phénols en $C_8H_{10}O$: Les 3 éthyl-phénols et les 6 xylénols.

22 phénols en $C_9H_{12}O$: 3 propyl-, 3 isopropyl-, 10 éthyl-méthyl-, et 6 triméthyl.

57 phénols en $C_{10}H_{14}O$: 3 butyl-, 3 isobutyl-, 3 pseudobutyl-, 3 $CH \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_2H_5 \end{array}$,
10 propyl-méthyl-, 10 isopropyl-méthyl-, 6 diéthyl-, 16 diméthyl-éthyl, 3 tétraméthyl.

La séparation de ces corps se fait en associant les méthodes physiques et chimiques.

Les méthodes physiques sont assez peu nombreuses. On ne peut songer à faire cristalliser le mélange des phénols qui est un liquide plus ou moins visqueux se refusant absolument à la solidification.

Messieurs VAVON et ZAHARIA ont étudié l'extraction par les solvants organiques, de la solution aqueuse des sels de sodium des phénols. Les phénols sont d'autant plus extractibles qu'ils sont plus chargés en radicaux aliphatiques, surtout si ceux-ci sont en ortho ou para de la fonction phénol (2).

Monsieur PAIRA a essayé d'appliquer ceci à la séparation des

individus à partir d'un mélange de phénols. On obtient par ce procédé un enrichissement en phénols ramifiés dans la partie extraite ; les phénols moins ramifiés, ou substitués en méta, se concentrent dans la couche aqueuse. Mais le procédé est insuffisant quand il s'agit d'isomères voisins, comme en rassemble la distillation.

La distillation est le procédé le plus employé de séparation par voie physique. La partie intéressante du goudron passe entre 180 et 300°. On peut fractionner, soit l'huile brute non débarrassée des corps neutres, soit simplement les huiles acides. On constate que la moitié, environ, du phénol passe avant 220° ; il en passe ensuite 25 % entre 220° et 260°, 15 % de 260 à 280°.

Mais les distillations, même très soignées, ne permettent pas d'isoler des corps purs : les points d'ébullition des corps isomères sont trop voisins. Cependant la rectification des huiles permet d'enrichir une fraction en certains corps par rapport à sa teneur initiale.

Les méthodes chimiques dérivent toutes du même principe : Transformer la masse totale du phénol en dérivés solides ; séparer par cristallisations fractionnées le mélange de ces dérivés, constater par des mesures de constantes la pureté du corps obtenu, essayer d'identifier ce corps et par suite le phénol d'où il dérive.

Les dérivés solides utilisés sont nombreux : Citons les phényl-uréthanes, les allophanates, les acides phénoxyacétiques et les dérivés d'oxydation de leur éther-sel méthylique : les acides méthyl-métoxy-benzoïques. On utilise aussi les dérivés benzoïlés, bromés et nitrés ou les sels de sodium de certains phénols. Paire s'est servi des para- et des di-nitro-benzoates. Mais ces procédés ne sont pas tous pratiques. Ainsi des mélanges de phényl-uréthanes fondent à point fixe. Les points de fusion des allophanates de corps différents sont très voisins les uns des autres. Certains de ces procédés sont susceptibles de détruire une grande partie du mélange à étudier : c'est le cas de la bromuration ou de la nitration. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les dérivés aryl-oxyacétiques et les paranitrobenzoates.

SCHULTZ et MENGELE ont utilisé la bromuration et la méthylation des diverses fractions de phénols (3).

Chacune de ces méthodes a permis d'identifier quelques individus chimiques dans le goudron de houille. On a trouvé jusqu'ici : le phénol, les trois crésols, presque tous les xylénols, des éthyl-phénols et des naphthols. On ne sait rien des corps à poids moléculaire plus élevé à l'exception de l'ortho-éthyl-para-méthyl-phénol que ZAHARIA a mis en évidence au moyen de son dinitrobenzoate.

Nous avons cherché dans ce travail une nouvelle méthode de séparation chimique des phénols, permettant de travailler sur d'assez grandes quantités pour aborder ensuite avec fruits les cristallisations et ce n'est qu'après bien des échecs que nous avons pu trouver une méthode satisfaisante.

Dans cet exposé nous étudierons les divers procédés que nous avons essayés : Oxydation, nitrosation et carboxylation. Nous verrons ensuite la préparation et les propriétés générales de quelques acides-phénols, et en particulier nous comparerons les vitesses avec lesquelles réagissent les différents homologues de l'acide salicylique quand on cherche à les bromer, les étherifier ou les saponifier.

Nous étudierons leur solubilité et celle de leurs dérivés bromés pour avoir un plan à suivre lors de leur séparation par cristallisation.

Puis nous aborderons l'analyse des phénols de goudron primaire :

- a) Sur des phénols isolés d'un goudron primaire de la Sarre ;
- b) A partir d'un goudron primaire brut.

Ces recherches, effectuées au Laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences de Nancy, n'ont été menées à bien que grâce aux conseils éclairés de Monsieur le Professeur VAVON, sous la direction duquel elles ont été entreprises. Que mon maître veuille bien trouver, ici, l'expression de ma plus vive gratitude.

(3) SCHULTZ et MENGELE, *Ztschr. angew. Chemie* 43, 277-79. 1929.

J'adresse aussi tous mes remerciements à Monsieur AB-DER-HALDEN, Directeur de la Société « *Proab* », qui a mis gracieusement à ma disposition, le goudron primaire sur lequel ont été effectuées ces recherches.

Je tiens également à exprimer à Monsieur TRAVERS, Directeur de l'Institut chimique de Nancy, ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il m'a montré au cours de mes études et pour toutes les facilités qu'il m'a procurées pour la réalisation de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS D'OXYDATION ET DE NITROSATION

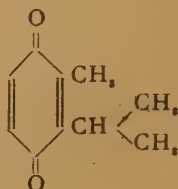
Au début de cette étude, nous crûmes pouvoir simplifier le problème en préparant à partir des phénols, un dérivé solide, tel que la quinone. On a, par ce procédé, l'avantage de diminuer considérablement le nombre des isomères par rapport au mélange qui sert de point de départ : plusieurs phénols différents donnent en effet, une seule quinone. Un mélange qui contiendrait les trois crésols, du thymol et du carvacrol, soient 5 phénols différents ne renfermerait plus après transformation que 2 quinones : la méthylquinone et la thymoquinone, bien plus faciles à séparer évidemment que les 5 phénols initiaux. La contre-partie est la difficulté de déduire le corps initial du produit dérivé. Cependant nous avons essayé d'appliquer ce procédé.

OXYDATION

Le plus simple des moyens de préparation des quinones est l'oxydation directe des phénols. Nous avons pour cela utilisé l'acide chromique, soit en solution acétique plus ou moins concentrée, soit en solution sulfurique. Par ce procédé nous avons fait la quinone :



la méthylquinone, et la thymoquinone



mais les rendements sont extrêmement mauvais, surtout dans le cas du phénol et des crésols. Il se fait des résines abondantes, malgré toutes les précautions prises. Les moins mauvais résultats sont obtenus en suivant la méthode décrite par REYCHLER (4). Mais même dans ce cas les rendements, déjà mauvais pour le thymol, deviennent inadmissibles pour les phénols plus simples.

Il semble que ces phénols s'oxydent suivant des processus très différents de celui qui conduit à la quinone, il se fait des acides et des produits moins bien définis qui se rassemblent sous forme de résines ou de matières solides abondantes. À partir d'un mélange de phénols de goudron primaire, on n'obtient que des quantités insignifiantes de quinones.

Pour nous rendre compte du phénomène, nous avons fait des mesures de vitesses d'oxydation.

On opère à 26° ; en milieu acide acétique-eau à 80 % de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, avec une solution N/100 d'acide chromique et N/200 de phénol.

On titre l'excès d'oxydant. Les résultats ont été les suivants :

Nature du phénol	Temps nécessaire à la disparition de 50 % de Cr_2O_3
Méta-xylénol 1-3-4.	1 minute 30"
Méta-xylénol 1-3-2.	20 minutes
Orthoxylénol 1-2-4.	25 »
Para-crésol	32 »
Carvacrol	35 »
Thymol	40 »
Para-xylénol	41 »
Para-éthyl-phénol	50 »
Ortho-éthyl-phénol	120 »
Phénol ordinaire	30 % en 480 »

(4) REYCHLER. *Bulletin* 3, 7. page 34.

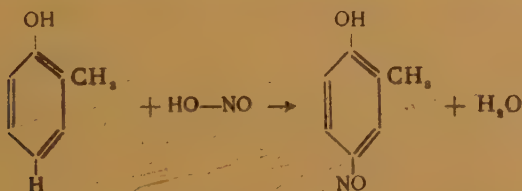
Ce tableau nous montre des différences de vitesses d'oxydation considérables ; elles ne s'expliquent pas du tout par l'hypothèse de l'oxydation en quinones. En effet des corps comme le para-crésol, le métaxylénol 1-3-4, l'ortho-xylénol 1-2-4, le para-éthyl-phénol, ne peuvent donner de paraquinones ; l'oxydation ne devrait donc pas se faire. Or le tableau précédent montre qu'au contraire, elle a lieu très rapidement.

D'autres essais nous ont d'ailleurs prouvé qu'on ne voit aucune cassure de la courbe après la disparition de la quantité de Cr^2O^6 correspondant à la formation de para-quinone.

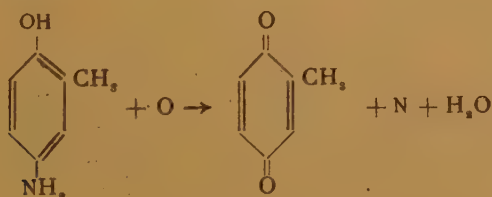
DÉRIVÉS NITROSÉS

À la suite de ces essais et de ces mesures nous avons du renoncer à l'idée de transformer les phénols du goudron primaire en quinone par oxydation directe. Nous crûmes, alors, obtenir de meilleurs résultats en passant par l'intermédiaire du dérivé nitrosé.

Nous avons cherché à faire les réactions suivantes :



On fait ensuite agir SH_2 ammoniacal pour réduire NO en NH_2 , et on oxyde ensuite l'amine en quinone par le mélange sulfo-chromique :



Cette méthode a été appliquée avec succès dans le cas du méta-

crésol : 10 gr. de méta-crésol nous ont donné 7 gr. de méthylquinone pure. De la même façon nous avons fait de la thymoquinone à partir du thymol, sans difficultés.

Déjà la méthode s'applique moins bien dans le cas de l'ortho-crésol. Il faut prendre beaucoup de précautions pour faire le dérivé nitrosé : Libérer petit à petit NO_2H , à l'état naissant et en grand excès, diluer énormément les réactifs.

Mais nous avons toujours échoué, quelles que fussent les précautions prises, dans la préparation du dérivé nitrosé de l'orthopropylphénol, dont nous n'avons, d'ailleurs pas trouvé la description dans la littérature chimique. Même les essais de nitrosation par le nitrite d'amyle ne donnent aucun résultat.

Aussi avons-nous abandonné définitivement l'idée de nous servir de la transformation en quinone pour identifier les phénols, malgré les avantages que semblait devoir donner cette méthode.

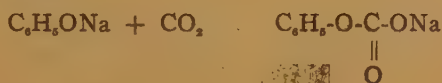
CHAPITRE II

SYTHÈSE DES ACIDES-PHÉNOLS

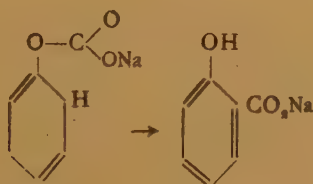
Les essais précédents abandonnés, nous avons cherché un autre dérivé solide, d'une préparation plus générale, et non susceptible de détruire les phénols qui échapperaient à la transformation.

Nous avons choisi une réaction spécifique de la fonction phénol : La carboxylation par action directe de CO_2 .

Lorsque l'on fait réagir le gaz carbonique sur le sel de sodium parfaitement anhydre d'un phénol, cet anhydride se fixe pour donner un carbonate.



Si maintenant on chauffe ce carbonate à une température convenable il s'isomérisé en acide-phénol ; la fonction acide se plaçant en ortho de la fonction phénol.



L'acide salicylique est alors mis en liberté à partir de son sel par action de SO_3H_2 . Le phénol qui n'a pas réagi est récupéré

sous la forme initiale, tandis que l'acide qu'on en sépare facilement est soumis à la cristallisation.

La préparation industrielle de l'acide salicylique se fait par ce procédé, mais on opère sous pression pour faciliter l'absorption de CO_2 .

Nos premiers essais, ayant pour but de nous rendre compte des conditions expérimentales à observer, furent faits à la pression ordinaire.

Au début nous avons préparé le sel de sodium anhydre en chauffant dans une capsule un mélange équimoléculaire de phénol et de soude concentrée, jusqu'à évaporation complète de l'eau. Il importe en effet que la dessiccation soit totale sinon l'anhydride carbonique en présence d'eau agit comme un acide et déplace le phénol de son sel.

La poudre obtenue fut ensuite agitée dans un ballon rempli, de CO_2 et relié à un flacon Deville gradué servant à mesurer le volume de gaz absorbé. Après fixation du gaz, on chauffe le produit solide obtenu à la température de 150° pendant deux heures environ, puis on laisse refroidir et on dissout la poudre dans l'eau. On fait barboter dans la solution obtenue un courant de gaz carbonique qui déplace le phénol de son sel et n'altère pas le salicylate de sodium. On sépare ces deux produits par extraction à l'éther. Dans la solution aqueuse restent le carbonate et le salicylate de soude, dans la solution étherée, le phénol. On traite la solution aqueuse par l'acide sulfurique dilué : le gaz carbonique se dégage et ensuite $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COOH})_2$ précipite. On l'essore et l'on extrait à l'éther ce qui reste dissous dans les eaux-mères.

Il ne reste plus qu'à distiller les solvants.

Les conditions expérimentales employées sont bien loin d'être bonnes :

1° Nous avons détruit une certaine quantité du phénol en le chauffant à l'air libre avec de la soude.

2° La poudre obtenue se colmate rapidement en fixant CO_2 et on ne peut plus agiter suffisamment. La fixation de CO_2 est alors très lente.

Nous obtenons cependant, dès cette première opération une quantité appréciable d'acide salicylique.

30 gr. de phénol nous ont donné 17 gr. de $C_6H_5\begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ COOH \end{smallmatrix}$ soit
un rendement de $\frac{94.17.100}{30.138} = 36 \%$.

Et nous recueillons d'autre part 12 gr. de phénol.

Au total nous avons :

Phénol transformé	36 %
Phénol récupéré	40 %
Perte en phénol	24 %

Cet essai nous a montré qu'une précaution essentielle à observer est d'éviter l'accès de l'oxygène pendant la dessiccation du phénate de sodium. Une partie du phénol s'est visiblement altérée dans cette opération, la masse a noircie et il se fait des produits insolubles dans l'eau et l'éther qui gênent considérablement les décantations.

Nous recommandons donc un essai en prenant cette fois la précaution de sécher le phénate dans un petit ballon continuellement parcouru par un courant d'azote sec. On chauffe au bain d'huile vers 160-180°. L'opération est lente et il faut plusieurs heures pour que toute l'eau soit éliminée. Le produit obtenu est parfaitement blanc et en masse compacte assez difficile à pulvériser.

Nous avons alors voulu faciliter la fixation de CO_2 en mettant cette poudre en solution dans un solvant anhydre. La glycérine est le seul qui permette de dissoudre le sel de sodium c'est donc elle que nous avons choisie. Malheureusement sa viscosité est telle qu'elle rend ce perfectionnement illusoire : Même réchauffée au bain-marie à 100° la glycérine ne permet pas une agitation convenable et le résultat est moins bon qu'en opérant sur le solide seul. Nous avons eu dans cet essai :

Phénol transformé	35 %
Phénol récupéré	60 %

La perte en phénol est devenue très petite.

En recommençant l'opération sans solvant nous avons cette fois un rendement en acide salicylique de 55 %. La perte est de l'ordre de 5 %. C'est encore loin d'être parfait et la fixation du gaz carbonique sous pression s'avère indispensable. Toutefois ces résultats nous semblèrent suffisants pour tenter un essai de séparation d'un mélange de phénols.

SÉPARATION

D'UN MÉLANGE DE MÉTA ET DE PARA-CRÉSOLS

Nous mélangeons 15 gr. de méta-crésol avec la même quantité de para crésol ; à ce mélange nous ajoutons 11,2 gr. de soude caustique décarbonatée dissoute dans 25 cc. d'eau. On sèche en atmosphère d'azote le sel formé. Le séchage est encore plus lent que précédemment et nous constatons que le sel obtenu est très hygroscopique.

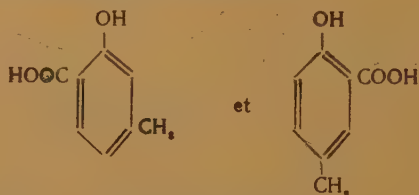
Il faut donc le broyer et le transvaser le plus rapidement possible, sinon il s'humidifie et s'oxyde à l'air.

Après fixation du gaz carbonique et isomérisation du carbonate par la chaleur, nous séparons 15 gr. d'un mélange d'acides,

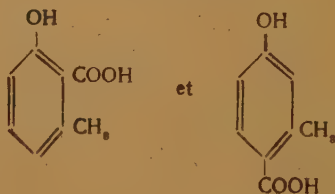
donc : rendement $\frac{15. 108. 100}{30. 152} = 35 \%$.

Le poids des crésols récupérés est de 16,5 gr. soit 55 % de la quantité initiale. La perte est de 10 %.

Le mélange d'acides doit contenir :



Il est possible qu'il renferme aussi :



Pour séparer ce mélange, nous avons voulu passer par l'intermédiaire d'un sel, celui de baryum fut essayé.

On neutralise 6 gr. du mélange d'acides par une solution de soude et on ajoute la quantité calculée de chlorure de baryum. Par évaporation le sel de baryum, peu soluble, précipite. Après l'avoir séparé on le fait cristalliser dans l'eau deux fois de suite avec perte de $1/4$ de son poids à chaque opération. Par action de ClH on en précipite ensuite un acide qui, cristallisé une fois dans l'alcool à 50 %, fond très mal : de 126 à 140° . Quatre nouvelles purifications dans l'eau, avec perte d'un quart environ à chaque fois, nous donnent une toute petite quantité d'un sel qui, après décomposition par ClH , libère un acide fondant à 170 - 172° . On se rapproche du point de fusion de l'acide du méta crésol $F = 177^\circ$, mais il n'est pas encore pur et nous en avons une trop faible quantité pour continuer les cristallisations.

Le reste du mélange primitif (9 gr.) est soumis à une cristallisation fractionnée directe dans l'eau où il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid. La séparation est bien plus rapide que dans l'essai précédent : Au bout de trois cristallisations avec perte d'un tiers à chaque fois on obtient un acide fondant à 171 - 173° . Une nouvelle purification l'amène à 175 - 176° . C'est l'acide dérivant du méta-crésol. L'acide du para plus soluble s'est concentré dans les eaux mères.

ESSAI SUR UN PHÉNOL DE GOUDRON PRIMAIRE

Les essais précédents nous encouragent à continuer dans cette voie mais auparavant, nous avons voulu faire un rapide essai sur un phénol provenant de la distillation de la houille. En effet, les réactions que nous avons essayées au début de ce travail nous ont montré que l'on obtient de moins bons résultats avec ce mélange industriel complexe qu'avec un phénol pur ou un mélange simple de phénols.

C'est ce que nous constatons encore cette fois :

30 gr. de phénol distillant de 90 à 95° , sous une pression de 10 m/m. de Hg., sont soumis à l'action de la soude, et l'on traite par le gaz carbonique le sel obtenu. Après isomérisation

on n'obtient que 5 gr. d'acide solide, que l'on fait cristalliser dans la ligroïne.

Les intervalles de fusion successifs furent :

140-150°
157-165°
166-170°
170-172,5 (A)

Les eaux mères soumises elles-mêmes à la cristallisation, donnèrent après trois traitements successifs, un solide fondant de 171 à 173°. (B). On mélange les solides (A) et (B) et on les cristallise. Le solide ainsi obtenu fond de 173 à 174°. C'est l'acide dérivant du *métacrésol* que nous appellerons « Méta-méthyl-salicylique » pour rappeler le crésol d'ou il dérive. L'épreuve du mélange est concluante.

Donc le méta-crésol est le premier phénol que nous ayons décelé par ce procédé. Paira l'avait d'ailleurs déjà trouvé dans cette fraction.

CONCLUSIONS DE CES ESSAIS

Nous abandonnons l'idée de transformer les phénols en quinones, qui paraît d'une réalisation très difficile et nous adoptons comme dérivés solides caractéristiques des phénols, *les acides salicyliques substitués*. Les essais que nous avons faits nous ont montré que cette transformation s'opérait sans trop de difficultés et réussissait sans peine, même dans le cas des mélanges de phénols de goudron de houille. La séparation des acides obtenus semble faisable par simple cristallisation. Notons toutefois que cette méthode, si elle est spécifique de la fonction phénol, ne s'applique pas à tous les corps de cette famille. *Il faut en effet que l'une au moins des positions en ortho de la fonction OH ne soit pas substituée.*

Mais il apparait comme a peu près nécessaire d'opérer sous pression pour avoir de bons rendements. Autrement la fixation du gaz carbonique est très lente et incomplète. Nous avons donc fait faire à cette intention un récipient d'acier capable de résister à des pressions de l'ordre de 50 Kgr/cm² à une température

de 200°. Sa capacité totale est de 600 cm² et le couvercle une fois boulonné, on le remplit de gaz carbonique à l'aide d'une simple bombe du commerce suffisamment pleine de CO₂. Il est équipé avec un robinet à pointeau, un manomètre métallique et une gaine thermométrique.

C'est dans cet appareil que nous avons fait toutes nos préparations d'acides-phénols ; du moins tant que les quantités à traiter ne dépassèrent pas une centaine de grammes.

DISTILLATION DES PHÉNOLS

En attendant que cet autoclave fut fabriqué nous avons purifié et fractionné les phénols de goudron primaire qui nous servirent de point de départ dans la première partie de ce travail.

Ce goudron avait été envoyé en 1929 par Monsieur AB-DER-HALDEN à Monsieur PAIRA qui avait étudié la composition des premières fractions. Il a décrit dans sa thèse (1) la préparation de ce goudron et les opérations qu'il a subies.

En résumé, le goudron primaire provenait d'un four Salerni ayant distillé du charbon de la Sarre à 35 % de matières volatiles. La température de distillation fut inférieure à 550°.

Les phénols ont été isolés de ce goudron à l'usine de Norméxy, au moyen d'une solution de soude à 10 % en quantité calculée. Le mélange fut porté à l'ébullition et soumis à un courant d'air comprimé. Après décantation le phénate de soude fut traité par de l'acide sulfurique et les phénols furent lavés à l'eau et distillés en 5 fractions de 210 à 250°.

Païra a lui-même redistillé ces phénols sous vide. Il a fractionné le phénol de 5 en 5 degrés, de 80°, sous 10 m/m., à 130°. Les fractions les plus abondantes sont celles qui passent de 85° à 100°.

Païra a surtout étudié les premières fractions de ces phénols ; il a constaté qu'il y restait encore des carbures neutres. Nous avons repris tous les phénols qu'il avait laissés et nous en avons enlevé les corps neutres sans mélanger les fractions qu'il avait séparées.

(1) J. PAIRA: Thèse de doctorat. Nancy. 1929.

Pour cela on verse le phénol à traiter dans un grand décanteur, rempli d'azote (pour éviter l'oxydation du phénate de soude par l'oxygène de l'air) avec un léger excès de soude à 10 % et un volume d'éther de pétrole à peu près égal au volume de phénol. On agite et après décantation on soutire la couche aqueuse, que l'on extrait une fois encore à l'éther de pétrole. Les deux portions d'éther sont mélangées et lavées avec un peu de soude à 10 % que l'on joint ensuite à la portion aqueuse. On décompose les phénates de soude par de l'acide sulfurique dilué on décante et l'on enlève à l'éther de pétrole les phénols qui restent dissous.

Les phénols ainsi isolés sont distillés d'abord sans colonne, sous une pression de 10 m/m. On constate que l'intervalle de distillation noté par M. Paira a sensiblement augmenté : La distillation commence avant et finit après la température qu'il indique.

Après ces premières rectifications on recommence un nouveau fractionnement, à la pression ordinaire cette fois, en utilisant une colonne à distiller à spirale de plomb.

On recueille le premier distillat de 200 à 205°. A ce moment on ajoute la fraction suivante de phénol. Il repasse une certaine quantité de 200 à 205° que l'on joint à la précédente, puis on recueille ensuite ce qui passe jusqu'à 210° et l'on arrête pour ajouter la fraction suivante. Et ainsi de suite. De cette façon nous avons rectifié les fractions E, F, G, H de Paira c'est-à-dire celles qui passaient de 95 à 115° sous vide. Nous les avons recueillies entre 200 et 230°. Ultérieurement nous avons traité de cette façon les fractions de phénols passant jusqu'à 250°.

CONSTANTES ET DÉRIVÉS DES ACIDES-PHÉNOLS

Afin de pouvoir identifier, le cas échéant, les acides que nous pourrions isoler, nous avons recherché quels étaient les acides salicyliques substitués dont on avait fait jusqu'ici la synthèse. Beaucoup de ces acides ne sont pas décrits, mais nous avons cependant trouvé les caractéristiques de ceux qui dérivent des phénols les plus courants. Le tableau ci-dessous résume ce que nous avons trouvé sur cette question.

ACIDES	Point de Fusion	Poids Mol.	Pt. d'ébullition et de Fusion	
			du phénol	de l'éther méthy- lique de l'acide
Salicylique	159°	138 gr.	182°	221° F. -8,3
O-méthyl-salicylique	164°	152 »	191°	232° 28°
M-méthyl-salicylique	177°	» »	202°,8	240° 27°
P-méthyl-salicylique	153°	» »	202°	242°
P-éthyl-salicylique	120°	166 »		219° 48°
X-éthyl-salicylique	112°	» »		
1-2-4 diméthyl-5 COOH	199°	» »	225° F. 62°	
1-2-4 diméthyl-3 COOH (1 met. 2 met. 4 oxhydr.)	143°	» »		
1-3-5 diméthyl-6 COOH	166°	» »	219°,5 F. 68°	
1-3-6 diméthyl-5 COOH	180°	» »	211° F. 26°	
O-propyl-salicylique	92°	180 »	225°	
O-isopropyl-salicylique	71-72°	» »	212°	éthyl. F. 75°
Méta-isopropyl-salicylique	96-97°	» »	228°	
Para-isopropyl-salicylique	120-121°	» »	229°	
1 méth., 3 éth., 6 OH, 5 COOH	147-149°	» »		
1-2-4 triméth., 5 OH, 6 COOH	181°	» »	F. 70°	
1-3-4 triméth., 5 OH, 6 COOH	148°	» »	234° F. 70°	
Para-pseudobutyl-phénol	?	» »	230° F. 95°	
Acide du thymol	127°	194 »	238° F. 99°	266° F. 54°
Acide du carvacrol	133°	» »	232° F. 51°	E _{13,15} = 142°
1 isoprop., 3 méth., 4 OH, 5 COOH	147°	» »	237° F. 0°,5	F. 148°

CHAPITRE III

PRÉPARATION DE QUELQUES "ACIDES-PHÉNOLS"

Lorsque nous fûmes en possession de l'autoclave décrit plus haut, nous avons pu entreprendre une étude plus approfondie de la préparation des acides salicyliques.

On trouve cette préparation décrite dans les textes des brevets d'une façon sommaire. Elle y est considérée au point de vue industriel et pour l'acide salicylique seulement. On y donne très peu de détails sur le mode opératoire.

Nous avons du faire de nombreux essais avant d'obtenir des rendements satisfaisants d'une façon constante. Les expériences furent faites au début sur le phénol lui-même.

PRÉPARATION DU PHÉNATE DE SODIUM ANHYDRE

Nous avons déjà vu que cette préparation, en théorie très simple, nécessite certaines précautions pour donner de bons résultats. Schématiquement, elle s'écrit :



et il suffit de chasser l'eau pour obtenir le sel de sodium anhydre. La nécessité d'opérer à l'abri de l'air a déjà été établie, mais elle n'est pas suffisante pour obtenir de bons rendements.

En effet nous constatons de grandes différences entre des opérations qui semblaient avoir été conduites de façon identique : Tantôt le séchage se fait vite et complètement, tantôt au con-

traire, il est très pénible et demande de longues heures de chauffage. Suivant les essais, nous obtenons un produit friable facile à broyer et à transvaser ou une masse compacte extrêmement dure qu'il est difficile d'extraire du récipient où elle s'est formée et qui réagit mal sur le gaz carbonique. Une étude systématique s'imposait donc.

Notons tout d'abord qu'il est nécessaire d'opérer dans un vase métallique car il est presque impossible de sortir le phénate sec d'un ballon de verre sans casser celui-ci, étant donné l'état compact du phénate de sodium. Nous travaillerons désormais dans un flacon de cuivre rouge. Sa capacité est de 350 cc. environ.

Ce flacon est mis en communication avec un Deville rempli d'azote, ou plus simplement avec une bombe d'azote munie d'un bon pointeau. Le gaz sort bulle à bulle de cette bombe, il passe d'abord dans un tube rempli de Cl_2Ca qui le débarrasse de son humidité si c'est nécessaire, puis il balaye le flacon de cuivre et se rend dans un rectificateur refroidi où se condense ce qui distille lors du chauffage. Quand le flacon est bien purgé d'air on y introduit la quantité voulue de phénol, puis la quantité correspondante de soude pure dissoute dans le minimum d'eau. Le flacon est immergé dans un bain d'huile que l'on chauffe progressivement jusqu'aux environs de 200° . Il distille d'abord de l'eau qui entraîne toujours une petite quantité de phénol. Les $4/5$ de la quantité d'eau totale passent assez rapidement puis la distillation se ralentit et devient d'une lenteur extrême. Il faut souvent chauffer 5 ou 6 heures pour que les dernières gouttes d'eau aient distillé, malgré une température de 200° . Plus la distillation a été pénible, plus la masse de phénol est dure et compacte. Il faut la pilonner longtemps avec une tige de fer pour arriver à la broyer suffisamment pour la faire sortir par le goulot du récipient.

D'autres fois au contraire, sans que nous en ayons tout d'abord trouvé la cause, le séchage se fait beaucoup plus vite ; en deux ou trois heures il est terminé. Le phénate est alors boursoufflé à la manière d'une pierre ponce et se concasse très facilement,

Cela ne tient pas à la température ou à la vitesse de chauff-

fage, car nous avons fait plusieurs essais en opérant exactement de la même façon sans, pour cela, que les résultats fussent constants.

C'est donc la proportion relative de phénol et de soude qui est la cause de ce phénomène. La nécessité de décarbonater la soude en lavant légèrement les bâtons à l'eau distillée avant de les dissoudre fait que nous ne mettons pas la quantité exactement voulue pour neutraliser le phénol. Tantôt il y a trop, tantôt il y en a moins que la quantité théorique. De là proviennent les différences entre les essais.

On n'obtient un phénol rapidement sec et bien friable, que lorsqu'il y a excès de phénol par rapport à la soude.

Lorsqu'on ne met pas assez de phénol ou que l'on en met la quantité strictement nécessaire, ce qui revient au même à cause de l'entraînement d'une certaine quantité de phénol par la vapeur d'eau qui distille, le phénate de Na qui est très hygroscopique, surtout pour les termes supérieurs, retient l'eau pendant très longtemps, même à 200°. La masse s'épaissit progressivement et, quand l'eau est complètement éliminée le solide restant ne fait qu'un bloc extrêmement dur.

Au contraire dans le cas d'une quantité trop faible de soude, on a, quand la température est suffisamment élevée, distillation du phénol en excès. Ce phénol en distillant entraîne toute l'eau qui reste encore fixée au phénate. De plus son ébullition soulève la masse, la boursouffle et la rend friable.

Nous mettrons donc désormais toujours un excès de phénol par rapport à la soude et alors, la suite l'a confirmé, on a des résultats constants et des phénates bien moins malaisés à transvaser et réagissant plus vite sur le gaz carbonique.

FIXATION DU GAZ CARBONIQUE SOUS PRESSION

Le phénate de soude préparé comme il vient d'être dit, est broyé le plus rapidement possible dans un mortier. Il n'est pas nécessaire d'en faire une poudre très fine et d'ailleurs le phénate est trop hygroscopique pour que l'on puisse s'attarder à cette opération. On le verse alors dans l'autoclave qu'on a soigneu-

sement nettoyé et séché et sur lequel on ajuste aussitôt le couvercle.

Un joint de plomb, que serrent au moyen de brides, six gros boulons, assure une fermeture hermétique. On fait alors le vide dans l'appareil ; pour chasser l'air qui ne peut qu'abimer le phénate de sodium, et on met l'autoclave en relation par un tube de cuivre avec une bombe à CO_2 . On ouvre le pointeau de l'autoclave puis lentement celui de la bombe. Le manomètre dont est muni l'autoclave permet de contrôler la pression du gaz introduit dans celui-ci.

Pour une opération effectuée sur 50 gr. de phénate de sodium on chargera à 40 kgs/cm^2 de façon à avoir une pression de 15 à 20 kgs après absorption du CO_2 par le sel.

Celui-ci fixera en effet :
$$\frac{50.23}{\text{P.M. de } \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} = 116}$$

= 10 litres de gaz carbonique à la pression normale.

Ceci correspond à une diminution de pression de 17 kgs dans l'autoclave puisque sa capacité est de 600 cc.

Par conséquent on ferme la bombe à CO_2 quand le manomètre atteint 40 kgs.

On en sépare ensuite l'autoclave après en avoir vissé le pointeau. L'absorption du gaz carbonique se fait à froid; la descente du manomètre permet de la mesurer, assez grossièrement d'ailleurs étant donnée l'imperfection de l'appareil et surtout parce qu'il a pu se fixer du gaz pendant le temps de remplissage de l'autoclave.

La pression baisse, rapidement d'abord, puis plus lentement. Il faut une dizaine d'heures pour que l'absorption du CO_2 soit complètement terminée. Il s'est produit la réaction :



Il reste à isomériser le carbonate en acide salicylique, ce qui se fait par simple élévation de température mais oblige à des conditions bien déterminées. Si l'on atteint pas une température suffisamment élevée l'isomérisation n'a pas lieu. Si, au con-

traire l'on chauffe trop, on a décomposition du salicylate de sodium; la masse noircit et les rendements baissent rapidement.

Il faut chauffer le plus vite possible à la température d'isomérisation car vers $110-120^{\circ}$ il y a décomposition du carbonate avec libération du CO_2 . On s'en aperçoit à une montée rapide du manomètre; la pression augmente plus vite que ne l'exige la loi de Gay-Lussac. Cette décomposition est lente ou ne se fait que partiellement et on ne l'observe pas à température plus élevée.

A quelle température doit-on chauffer le carbonate pour avoir les meilleurs rendements ? Nous avons fait plusieurs essais pour répondre à cette question et la réponse a été confirmée par tous les essais ultérieurs. Il faut atteindre une température d'au moins 140° pour avoir isomérisation. *Les rendements les meilleurs sont obtenus pour une température de $150-160^{\circ}$.* Au delà de cette température on décompose le salicylate formé et les rendements diminuent rapidement. En pratique, voici comment nous opérons :

Après absorption du CO_2 (10 à 15 heures), on plonge l'autoclave dans un bain d'huile chauffé à 220° environ par un fourneau à gaz. L'autoclave chauffe lentement et, étant donnée la grande masse qu'il représente, d'une façon sensiblement uniforme. Le bain d'huile refroidit en même temps, on le maintient à 180° le plus exactement possible et dans ces conditions l'autoclave arrive à $150-155^{\circ}$ au bout de trois quarts d'heure et s'y maintient tant que la température du bain reste constante. La pression de CO_2 à l'intérieur ne varie presque pas, elle non plus, tout le temps que la température est fixe.

Le temps pendant lequel la température doit être maintenue à 150° est de trois à quatre heures. Chauffer plus longtemps n'augmente pas la proportion de carbonate isomérisé en salicylate.

On sort alors le récipient du bain d'huile et on le refroidit en le trempant dans l'eau ou la glace. Quand il est revenu à la température ordinaire on doit lire une pression aussi voisine que possible de celle qui était indiquée avant le chauffage. En fait elle est presque toujours légèrement supérieure par suite d'une décomposition partielle du carbonate en phénate et CO_2 .

La recombinaison de ces deux corps n'a pas lieu, parce que probablement l'état physique du solide ne s'y prête pas.

Par le pointeau de l'appareil, on laisse fuser l'excès de gaz carbonique et l'on déboulonne le couvercle. L'aspect du solide qu'on trouve dans l'autoclave varie beaucoup d'une opération à l'autre. Quand l'opération a été bien conduite, c'est-à-dire quand le phénate était parfaitement sec et sans excès de phénol et que d'autre part la température a été bien réglée, on doit retrouver un solide presque blanc, pulvérisable et bien sec. Avec le phénol ou les crésols on a facilement ces bons résultats, mais dans le cas de phénols plus complexes (thymol, mélange de phénols du goudron primaire), on ne doit négliger aucune précaution, sinon le solide obtenu est noir plus ou moins foncé, et souvent il est devenu collant. Ces décompositions, non seulement abaissent le rendement, mais encore rendent très difficiles les décantations tant à cause de la coloration que de la présence de produits insolubles qui bouchent le décanteur ou empêchent la séparation des couches de liquides.

Nous avons fait, au cours de ces essais de mise au point, de l'acide salicylique et méta-méthyl salicylique (acide du méta-crésol). Les rendements les meilleurs ont atteint 90 % en phénol transformé. La perte en phénol, c'est-à-dire la fraction de phénol qu'on ne retrouve ni sous la forme acide salicylique, ni sous la forme initiale, est pratiquement négligeable, dans le cas où la température n'a pas été trop élevée. Les acides obtenus sont purs car après une seule cristallisation dans l'eau alcoolisée, ils fondent à leur point de fusion exact. Mais ils sont presque toujours colorés en brun plus ou moins foncé. Les cristallisations dans les solvants les plus variés sont presque sans influence sur cette coloration qui nuit à la présentation plus qu'à la pureté du produit; mais peut quelquefois devenir gênante, par exemple pour une neutralisation en présence d'indicateurs colorés.

PRÉPARATION DE QUELQUES ACIDES PHÉNOLS PURS

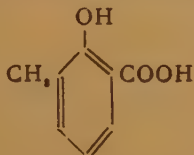
Nous avons maintenant en mains une technique de préparation bien étudiée des acides-phénols. Nous pouvons l'appliquer aux phénols du goudron primaire. Mais il convient au-

paravant de connaître les propriétés des acides salicyliques pour pouvoir nous tirer au mieux de la séparation des mélanges de ces acides, partie la plus délicate de ce problème.

Il nous faut donc préparer des acides phénols purs. On ne trouve, en effet, dans le commerce que l'acide salicylique lui-même. Nous avons transformé en acides les phénols les plus courants. D'abord les trois crésols pour avoir la possibilité d'étudier les différences entre des acides isomères; ensuite nous avons essayé le thymol et le carvacrol pour voir comment se comportaient les termes plus compliqués de la série et étudier les perturbations apportées par les chaînes latérales.

PRÉPARATION DES ACIDES ORTHO-, MÉTA-, PARA-MÉTHYL-SALICYLIQUE

Toutes ces préparations étant absolument identiques nous n'en décirons qu'une en détail. Voici, par exemple, comment nous avons fait l'acide ortho-méthyl-salicylique :



120 gr. d'ortho-crésol soigneusement rectifié sont introduits dans notre flacon de cuivre purgé d'air par un courant d'azote, on y ajoute 40 gr. de soude (une molécule) dissoute dans 60 cc. d'eau distillée. On ferme aussitôt le récipient et l'on commence à chauffer au bain d'huile sans arrêter le léger courant d'azote.

L'élimination de l'eau et de l'excès d'ortho-crésol demande six heures de chauffage. L'opération est terminée quand l'azote qui se dégage n'entraîne plus aucune fumée. On laisse alors refroidir.

La masse de crésolate de sodium est facilement concassée dans le flacon de cuivre lui-même au moyen d'une tige de fer. On pèse le flacon et on le vide dans l'autoclave, que l'on boulonne aussitôt et dans lequel on fait le vide. Une pesée du récipient vide nous montre que le poids de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O Na}$ versé est de 118 gr.,

soit 0,9 Mol. (P. M. 130). Nous avons pesé 40 gr. de soude mais cette pesée n'est pas très précise, comme nous l'avons déjà dit et il reste d'autre part du sel de Na collé aux parois du flacon ce qui explique cette différence.

Dans le distillat provenant de cette dessiccation on retrouve par extraction à l'éther et distillation, 20 gr. d'ortho-crésol. C'est à 3 gr. près la quantité qui manquait. Donc, pertes négligeables dans cette opération.

La quantité de sel de soude introduite est capable de fixer 0,9 Mol. de CO_2 , soit 20 litres à la pression normale. Comme il reste dans l'autoclave un volume libre de 500 cc, l'absorption du gaz carbonique doit faire tomber la pression initiale de 40 kgs par cm^2 environ. Nous chargeons donc l'appareil à 50 kgs/ cm^2 . L'absorption est très rapide au début et provoque même une appréciable élévation de température de tout l'appareil, puis elle se ralentit et au bout d'une dizaine d'heures le manomètre se fixe à 12-13 kgs/ cm^2 .

On chauffe à 155° pendant quatre heures au bain d'huile. La pression remonte aux environs de 25 kgs. Après refroidissement elle ne redescend plus qu'à 16-17. On ouvre l'autoclave et l'on dissout immédiatement la poudre grisâtre qui s'y trouve dans 600 cc. d'eau tiède. La solution a une coloration brune. Il en est toujours ainsi : si blanc que paraisse le sel de sodium obtenu, il donne des solutions colorées.

On couvre la solution d'une légère couche d'éther et on y fait barboter bulle à bulle un courant de CO_2 . Le gaz carbonique déplace de son sel l'ortho-crésol qui vient se dissoudre dans l'éther. On fait passer CO_2 une heure environ.

On décante ensuite la couche aqueuse, qui contient le salicylate et un peu de carbonate de sodium, de la couche éthérée qui emporte le crésol. De cette dernière on chasse l'éther et on recueille par distillation 10 gr. d'ortho-crésol.

La couche aqueuse est traitée par 150 cc. d'acide sulfurique à 40 %. On opère avec précaution dans un grand bécber, car les premières gouttes d'acide font dégager beaucoup de gaz carbonique. On a ensuite précipitation massive d'acide ortho-méthylsalicylique de couleur un peu rose. On agite pour faire pénétrer partout l'acide sulfurique et l'on essore sur un filtre de toile.

L'eau-mère est extraite une fois à l'éther pour en retirer ce qui a pu s'y dissoudre d'acide-phénol.

Tout l'acide obtenu est mis en solution dans un litre environ d'alcool à 30 % bouillant, puis on laisse refroidir lentement. L'acide précipite en longues aiguilles, légèrement colorées qu'onessore et que l'on sèche. Leur point de fusion est de 163-164°. C'est donc un produit très pur bien qu'il ne soit pas absolument blanc. Son poids est de 107 gr., ce qui donne un rendement de 107. 130. 100

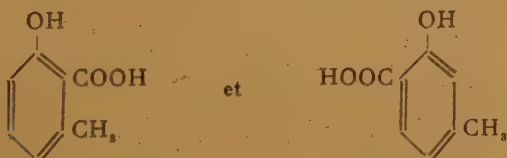
$\frac{152. 118}{108. 118} = 77 \%$ par rapport au crésolate de sodium.

D'autre part, on a récupéré 10 grammes d'ortho-crésol sur les $\frac{10. 130. 100}{108. 118}$ qui ont été transformés en sel de Na, c'est-à-dire

$\frac{10. 130. 100}{108. 118} = 10 \%$. La perte en crésol est donc de 13 %.

Elle est due en partie à la destruction du crésol lors du séchage et de l'isomérisation, mais surtout à la quantité d'acide ortho-méthyl-salicylique qui est resté dissous dans l'alcool à 30 % lors de la cristallisation.

La préparation des autres acides-phénols est la répétition exacte de l'opération décrite ci-dessus. Pour les méta- et para-crésols les rendements sont du même ordre. Ce fait est intéressant à noter pour le cas du méta-crésol. Il devrait en effet se faire deux acides différents si la fonction COOH pouvait se fixer indifféremment sur l'une ou l'autre des positions en ortho de l'oxyhydrile. Il y aurait alors deux corps en présence :



L'expérience montre que seul le second se fait en quantité appréciable.

Dans le même ordre d'idée, l'absence, toujours constatée d'acides possédant une fonction OH et une fonction COOH en

para l'une de l'autre, nous montre que cet isomère ne se fait pas, ou alors en quantité si minime que nous pouvons négliger sa présence.

Signalons enfin que pour la purification des méta- et para-crésols, nous avons essayé d'appliquer le procédé décrit par G. Darzens aux *Comptes rendus* 1931, T. 192, p. 1657. Il est basé sur l'isolement d'un composé d'addition solide du méta-crésol avec l'acétate de sodium d'une part, du para-crésol avec l'acide oxalique d'autre part. Mais nous avons toujours échoué dans ces essais.

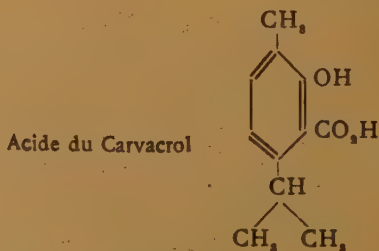
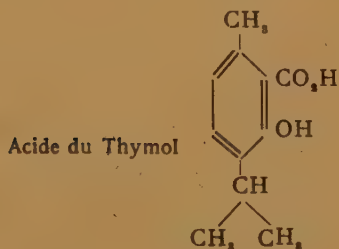
ACIDE DU THYMOL

Nous opérons comme précédemment, mais les rendements sont inférieurs. On ne transforme guère que 50 % du thymol en acide; le reste se retrouve à l'état initial. Nous avons fait plusieurs essais dans l'espoir d'améliorer les rendements, mais sans y parvenir.

La fixation du CO_2 est beaucoup plus rapide que dans les cas précédents mais une grande partie du carbonate est décomposée au chauffage ce que nous constatons par le fait que la pression de CO_2 après refroidissement est loin de revenir à sa valeur initiale.

ESSAI SUR LE CARVACROL

Nous avons voulu faire l'acide du carvacrol, phénol isomère du thymol, parce qu'il aurait été intéressant de voir si l'empêchement stérique jouait un rôle important dans les vitesses de réactions des acides-phénols. La structure de ces deux corps se prêtait très bien à une vérification de ce genre :



Mais il n'est pas facile de se procurer du carvacrol pur.

Le carvacrol doit fondre à $0^{\circ}5$, et bouillir à 237° sous la pression normale. Nous en avons eu un premier échantillon étiqueté « *Carvacrol* » qui distillait sur plus de 30 degrés, sans que la courbe présentât même de palier vers 237° ; nous n'en avons rien pu tirer. Un produit distillant mieux nous fut envoyé par la suite. Il passait sur 6° , mais nous n'avons pu le faire cristalliser, ce qui montre qu'il était fort impur.

Nous avons cependant essayé de traiter cet échantillon. Il se fait de l'acide-phénol, mais au lieu de précipiter de son sel à l'état solide comme les précédents, il se séparait à l'état d'huile comme dans les mélanges provenant de goudrons primaires.

De cette huile, après de laborieuses cristallisations nous avons pu retirer un produit cristallisé, avec des rendements désastreux. Ce corps fond bien mais son point de fusion est notablement différent de celui de l'acide du carvacrol : 124° au lieu de 133° . Nous n'avons pas osé l'identifier avec ce dernier. C'est pourquoi nous n'avons pas fait de mesures sur l'acide du carvacrol.

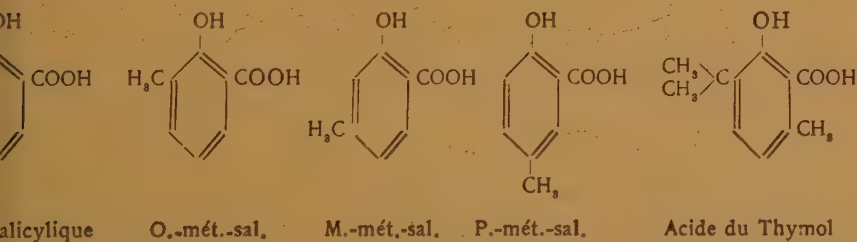
CHAPITRE IV

MESURES DES VITESSES DE RÉACTION DES ACIDES-PHÉNOLS

Nous possédons maintenant quelques acides-phénols purs dont nous avons vu la préparation dans le chapitre précédent. Ce sont les acides des trois crésols et du thymol auquel nous joignons l'acide salicylique lui-même que nous n'avons pas eu à faire puisque c'est un produit industriel.

La pureté de ces produits est une conséquence de leur mode de préparation. Elle est vérifiée par la concordance entre les points de fusion obtenus et ceux qui sont donnés, dans la littérature chimique, par les auteurs qui les ont préparés de diverses manières.

Rappelons ici leurs formules puisque c'est sur elles que nous nous appuierons pour prévoir ou expliquer les résultats de nos mesures.



Les vitesses que nous avons voulu mesurer sont celles des réactions auxquelles nous avons fait appel dans l'étude des gou-drons primaires.

Si l'on soumet le mélange brut des acides-phénols obtenus à

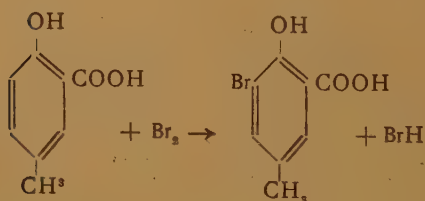
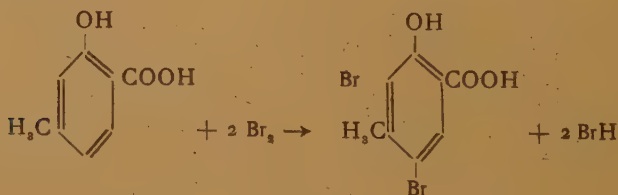
partir d'une fraction donnée de phénol, à l'action d'un réactif, les acides ne réagiront peut-être pas tous de la même façon. Et même s'il en était ainsi ils ne le feraient pas tous avec la même vitesse. Par conséquent si l'on arrête la réaction avant qu'elle ne soit totale la partie transformée n'aura plus la même composition que le mélange initial. Il y aura concentration des corps les plus avides du réactif employé. On aura ainsi un commencement de purification qui peut rendre plus efficaces les méthodes utilisées dans la suite.

Les réactions que nous avons étudiées sont : la bromuration, l'étherification et la saponification. Nous allons les voir successivement.

Bromuration des acides-phénols

En bromant les acides-phénols nous avons poursuivi le but de transformer des corps isomères difficilement séparables en dérivés de formule différente, plus facile à isoler vraisemblablement. Prenons le cas simple d'un mélange de méta- et de para-crésol. La distillation ne permet aucune séparation. Transformés en acides-phénols ils donnent deux isomères que la cristallisation permet de séparer l'un de l'autre mais c'est assez difficile et l'on a de mauvais rendements.

Si l'on soumet le mélange des acides à l'action du brome, dans des conditions convenables nous en fixerons sur le noyau suivant les réactions :



Nous avons donc obtenu deux dérivés différents. Un monobromé dans le cas du para-crésol ; un dibromé dans celui du méta.

VITESSE DE BROMURATION

Pour pouvoir suivre la vitesse de bromuration des divers acides-phénols nous avons opéré de la façon suivante :

Chacun des deux réactifs est dissous dans un solvant de façon à faire une solution de titre connu. On porte séparément ces deux solutions à la température à laquelle on veut opérer puis on les mélange au temps zéro. Le brome réagissant sur l'acide-phénol disparaît petit à petit. De temps à autre on titre la concentration en brome de la solution et l'on établit ainsi la courbe de disparition du brome avec le temps.

En recommençant dans les mêmes conditions avec un nouvel acide on obtient une seconde courbe que l'on peut comparer avec la première, etc...

Au début, ces mesures nous ont dérouté car les résultats obtenus n'étaient pas du tout comparables : le même phénol aux mêmes concentrations était bromé tantôt en 48 heures, tantôt en 10 minutes.

Action de la lumière. — Nous nous sommes aperçu que ces variations étaient dues à l'influence de la lumière qui augmente dans des proportions énormes la vitesse de cette réaction. Nous avons supprimé son action en peignant nos flacons en noir et tout est rentré dans l'ordre.

Solvants. — Il faut choisir un solvant pour lequel le brome ait une affinité nulle ou tout au moins très petite. Nous avons d'abord pensé au tétrachlorure de carbone pur et sec mais il dissout très peu les dérivés bromés des acides-phénols qui commencent à précipiter à des concentrations N/200, ou même moins. Aussi avons nous utilisé un mélange de tétrachlorure et d'éther ordinaire anhydre.

Concentration. — La solution d'acide est faite dans l'éther. On pèse 0, 304 gr. (2/1000 de mol.) qu'on dissout dans 150 cc. d'éther sec.

La solution de brome est faite dans du tétrachlorure de carbone purifié par agitation avec une solution de permanganate, séchage et distillation. La concentration est de $\frac{6}{100}$ de Br₂ par litre.

La solution d'acide dans l'éther est portée au thermostat à 25°, dans un flacon émeri peint en noir. Au temps zéro on ajoute 50 cc. de la solution de brome.

Les concentrations initiales sont donc après mélange, au début de la réaction :

2/1000 de mol. dans 200 cc. soit 1/100 N.

pour l'acide ;

et $\frac{12 \text{ Br. } 50}{100. 1000}$ dans 200 cc. soit $\frac{3 \text{ Br.}}{100}$ par litre pour le brome.

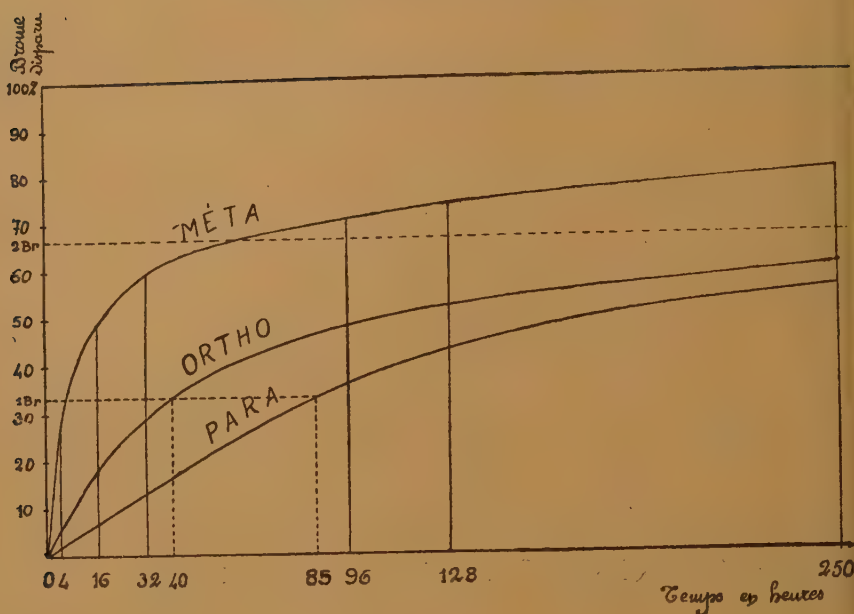
Le brome est en excès par rapport à la quantité nécessaire pour faire le dérivé monobromé, pour voir si la réaction s'arrête à ce stade ou se poursuit au-delà.

Titration. — Pour faire une mesure on pipette au moment convenable 10 cc. de la solution on les verse dans 20 cc. d'une solution d'IK à peu près N/10 légèrement acidulée par SO₂H₂ et on agite fortement. Le brome déplace la quantité équivalente d'iode qui se partage entre l'eau et le solvant organique. On titre à l'hyposulfite $\frac{3 \text{ N}}{100}$. Donc, au début, quand le brome n'a pas réagi, 10 cc. prélevé correspondent à 10 cc. d'hyposulfite de sodium.

Résultats

TEMPS	Ortho-méthyl		Méta-méthyl		Para-méthyl	
	N. de CC. d'hyposulfite	% de Br. disparu	N. de CC.	% de Br.	N. de CC.	% de Br.
5 minutes	10,1	0	10	0	10,2	0
1 heure	9,95	1,5	9,1	9	10,15	0,5
2 heures	9,85	2,5	8,2	18	10,1	1
4 »	9,55	5,5	6,7	33	10	2
16 »	8,4	17	5,1	49	9,45	7,5
32 »	7,1	30	4,1	59	8,8	14
96 »	5,4	47	3,0	70	6,5	37
128 »	4,8	53	2,6	74	5,9	43
250 »	4,1	60	1,9	81	4,7	55

COURBES REPRÉSENTATIVES



Il résulte de ces essais que les trois crésols se broment avec des vitesses différentes. L'acide ortho méthyl salicylique ainsi que l'isomère para fixent chacun un atome de Br. par molécule et ne semblent pas pouvoir en fixer davantage dans les conditions de l'opération.

L'ortho réagit deux fois plus vite que le para environ puisque, dans un cas il disparaît 1 Br. par molécule en 40 heures et que dans l'autre il faut 85 heures.

Quant à l'acide méta-méthyl-salicylique, il fixe un Br. avec une grande rapidité, puis le dérivé monobromé formé réagit à son tour mais beaucoup plus lentement: la courbe devient presque horizontale. Nous concevons donc la possibilité de faire le dérivé monobromé de l'acide du métacrésol en le traitant par la quantité strictement nécessaire de Br.

Interprétation de ces résultats par la règle de Hollemann. — Les résultats que nous avons obtenus confirment très bien les

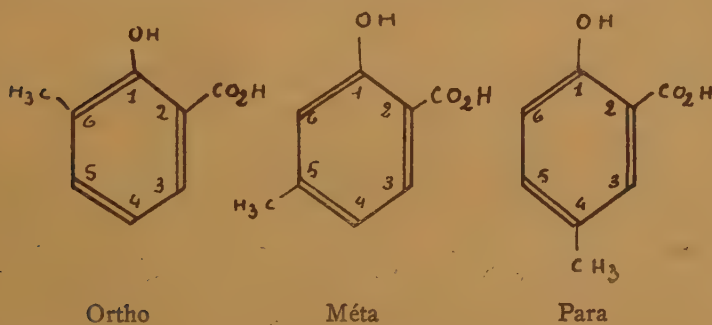
prévisions que l'on pouvait faire en s'appuyant sur la « règle de Hollemann ». Celui-ci avait donné les lois suivantes :

1° Quand on veut faire une seconde substitution dans un noyau déjà substitué la place que va prendre le second substituant ne dépend que de la place du premier et pas de la nature de celui que l'on veut introduire.

2° Certains substituants exigent que le suivant se place en position ortho ou para par rapport à lui. Dans ceux-ci se rangent le radical CH_3 , les halogènes et la fonction oxhydrile.

D'autres au contraire exigent la position méta. On y trouve le groupe COOH .

Etant données les formules suivantes de nos acides :



nous voyons que d'après cette règle les deux substituants placés en 1 et 2 ajoutent leurs effets dans les trois acides. OH exige 2, 6 ou 4 ; COOH 4 ou 6. Le Br . aura donc pour ces deux raisons tendance à se mettre en 4 ou 6. (La position 2 n'est pas libre).

Pour l'acide de l'ortho-crésol, le CH_3 demande que le Br . se fixe en 3 ou 5. De même pour celui du para. Le méthyle va donc contrarier l'action des deux autres groupements et retarder la réaction.

Dans le cas de l'acide du méta-crésol, CH_3 en favorisant les positions 4 et 6, va ajouter son effet à celui des autres radicaux et par suite augmenter la vitesse de fixation du Br .

L'expérience montre que le brome ne se fixe pas à la fois sur les deux positions. Donc 4 ou 6 se brome le premier. A partir de ce moment le Br . fixé va avoir son influence sur le placement du second Br . Qu'il ait pris l'une ou l'autre position, il de-

mande que celui-ci se mette en 3. Il y a donc antagonisme entre les orientations dues, d'une part aux groupements CH_3 , OH et COOH qui demandent que le Br. se fixe en 6, et d'autre part l'halogène qui le voudrait en 3. La réaction devra donc ralentir.

C'est exactement ce qui s'est passé comme le montrent nos courbes.

Solubilité des dérivés bromés. — Dans les tâtonnements qui ont précédé la mise au point de ces mesures, nous nous sommes aperçus que les dérivés bromés étaient bien moins solubles que les acides dont ils dérivent : dans le tétrachlorure de carbone par exemple. Nous avons voulu voir si ce fait était général et comparer les solubilités de ces divers corps. Il peut être intéressant, en effet, si les dérivés bromés sont beaucoup moins solubles, de faire agir le brome sur un mélange d'acides qui se refuse à cristalliser ; on pourrait peut-être, alors, avoir un produit solide.

Pour cette étude nous avons préparé les quatre dérivés bromés des trois acides des crésols.

La préparation des acides bromés des ortho- et para-crésols est très simple. On dissout 4 gr. d'acide dans un peu d'acide acétique et on ajoute 5 gr. de Br. On porte à l'ébullition pendant 5 minutes.

Quand le dégagement d'acide bromhydrique a cessé on distille la plus grande partie de l'acide acétique et l'on précipite par l'eau l'acide bromé qui s'est fait pendant cette opération.

Nous avons obtenu du premier coup des acides presque purs. Les points de fusions furent $228-230^\circ$ pour l'ortho ; $197-200^\circ$ pour le para.

On arrive à la pureté complète par cristallisations dans l'alcool dilué.

Le dérivé de l'ortho fond alors à 232° .

Celui du para fond à 204° .

Nous avons fait la préparation des deux dérivés bromés de l'acide méta-méthyl-salicylique dans le tétrachlorure de carbone.

Pour le monobromé on met en solution 5 gr. d'acide dans 100 cc. de Cl_4C et l'on ajoute 5 gr. de brome. Puis on abandonne le ballon à lui-même en pleine lumière : le brome disparaît petit à petit et le dérivé formé précipite. On l'essore et on

le fait cristalliser. Son point de fusion est amené de cette manière à 218°.

Nous avons mis un léger excès de brome pour faire le dibromé : 12 gr. pour 5 gr. d'acide. On chauffe à reflux jusqu'à cessation de dégagement de BrH. On essore, après refroidissement, le précipité formé et on le purifie dans l'alcool et l'eau. Il fond alors à 234°.

Les mesures de solubilités ont été faites dans l'acide acétique pur et dans le chloroforme.

On fait une solution saturée de chacun des corps dont on veut connaître la solubilité, dans le solvant considéré. On pèse rapidement quelques cm³ de la solution dans un petit récipient taré. Le solvant est éliminé lentement par chauffage sous vide. On pèse le produit sec restant. De son poids et de celui du liquide disparu on déduit la solubilité.

Résultats

1° Dans l'acide acétique, à 18° C.

Acide Ortho-méthyl-salic.	11,2 %	Der. bromé 1,61 %
Acide méta-méthyl-salic.	7,45 %	} Monobromé 3,20 % Dibromé 2,44 %
Acide Para-méthyl-salic.	13,25 %	
		Der. bromé 3,55 %

2° Dans le chloroforme, à 20° C.

Acide Ortho-méthyl-salic.	1,80 %	Dérivé bromé 0,29 %
Acide Méta-méthyl-salic.	1,60 %	Monobromé 0,54 % Dibromé 0,38 %
Acide Para-méthyl-salic.	0,5 %	

Nous espérons une plus grande différence entre les acides mono- et dibromés. Celle-ci ne permet guère de les séparer par cristallisation. C'est pourquoi nous avons mesuré la solubilité de leur sels de potassium. Nous avons opéré comme précédem-

ment, le solvant étant cette fois l'alcool à 95°. Nous avons trouvé :

Acide Méta-méthyl-salicylique	2,27 %
Dérivé monobromé	0,94 %
Dérivé dibromé	0,17 %

Ce résultat est intéressant car il montre que c'est le sel de potassium du dérivé le plus acide qui est le moins soluble. Il résulte de ces deux causes que si l'on ajoute de la potasse au mélange des deux dérivés bromés le sel qui précipitera le premier sera celui du dibromé.

Nous avons aussitôt fait l'essai sur un mélange à 50 % des deux dérivés de l'acide du méta crésol et le résultat a été celui qui était prévu : Le sel de K précipité est celui d'un acide qui fond de premier jet à 222-225° et qu'une cristallisation amène à 234°.

Essai d'hydrogénation du dérivé bromé. — Peu de dérivés bromés des acides-phénols sont connus et leur isolement n'amène donc pas à l'identification des phénols. Mais nous nous sommes assurés que l'on peut revenir en arrière et arracher le brome fixé dans le noyau. Il suffit pour cela d'hydrogéner. Le noir de platine nous a servi de catalyseur pour cet essai. Nous avons opéré sur le sel de Ca en suspension dans l'eau.

Sur 2,5 gr. du sel du dérivé bromé de l'acide para-méthyl-salicylique (1/100 de mol.) nous avons fixé 280 cc. d'hydrogène, très lentement d'ailleurs. On obtient un produit très peu soluble dans l'eau qui reste, lui aussi, en suspension. On libère par un peu d'acide chlorhydrique dilué l'acide para-méthyl-salicylique obtenu. Son point de fusion est 149-150°. La réaction est donc complète.

Étherification des acides phénols

Pour purifier les acides-phénols que nous obtenons toujours souillés de produits colorés inséparables par cristallisation, nous les avons passés par l'intermédiaire d'un dérivé distillable.

L'acide est étherifié par l'alcool méthylique ou éthylique ; l'éther-sel est distillé, fractionné et ensuite saponifié, ce qui nous

donne des acides beaucoup plus propres. Cependant nous avons remarqué au cours de ces manipulations que les réactions se faisaient difficilement et souvent d'une manière incomplète. Nous avons donc étudié cela de plus près en faisant des mesures comparées de vitesses d'étherification et de saponifications des acides-phénols.

Vitesses d'étherification. — Le premier fait frappant dans cette étude est la très faible vitesse d'étherification des acides salicyliques comparativement aux autres acides. Ce qui a d'ailleurs été déjà signalé. Mais cela nous oblige à faire nos mesures de vitesse dans des conditions tout à fait spéciales. Pour avoir un phénomène suffisamment rapide nous avons dû opérer à des températures assez élevées et pour cela faire la réaction en ampoules scellées. Ces mesures ont donc été longues à exécuter. D'autre part il faut un catalyseur d'étherification. Nous avons essayé de nous en passer mais la lenteur de la réaction devient extrême. Or les catalyseurs que l'on emploie sont des acides minéraux. Ceci gêne pour suivre la réaction puisque nous devons titrer la quantité restante d'acide organique pour savoir quelle est la fraction qui a réagi.

Pour que les conditions des diverses étherifications soient comparables il faut que la quantité de catalyseur soit constante et la même pour tous les acides-phénols étudiés. Malheureusement la lenteur d'étherification de ces acides est telle que l'on ne peut pas négliger l'étherification de l'acide minéral pendant le temps d'une opération. La concentration du catalyseur diminue donc. Ceci a pour conséquence d'augmenter en apparence, les écarts entre les vitesses de réaction. Considérons deux acides A et B; A s'étherifiant plus vite que B. Au bout d'un certain temps t , 50 % de A sera étherifié, le reste de l'acide continuera de réagir en présence d'une certaine quantité q de catalyseur. Pour B au contraire, les 50 % ne seront transformés qu'au bout d'un temps $t' > t$ et la quantité de catalyseur ne sera plus que $q' < q$.

La vitesse de la réaction la plus lente diminuera encore.

Ceci est surtout net dans le cas où le catalyseur employé est l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique réagit bien moins vite sur l'alcool. C'est donc lui que nous avons employé.

Mode opératoire. — Pour chaque série de mesures nous préparons 8 ampoules de verre d'une capacité de 5 cc. environ et nous pesons ces ampoules à 1/2 centigramme près.

Au moment de l'emploi on mélange les deux solutions suivantes :

- a) Une solution normale d'acide-phénol dans l'alcool absolu.
- b) Une solution normale d'acide sulfurique dans le même solvant.

Nous obtenons ainsi une solution demi normale en chacun des deux acides. Il y a un très grand excès d'alcool puisque nous mettons, par molécule d'acide organique, 2000 cc. d'alcool au lieu de 46 gr. qui seuls doivent être éthérifiés. On peut admettre que la concentration de l'alcool ne varie pratiquement pas pendant la réaction qui devra donc être du premier degré.

Les ampoules sont mises la pointe en bas dans le petit bécber où l'on a fait et agité le mélange. On porte le tout dans un siccateur, on y fait rapidement un vide partiel et on laisse aussitôt rentrer l'air qui repousse le liquide dans les ampoules. On les ferme alors à la lampe, on les essuie et on les pèse à nouveau. On connaît donc ainsi le poids de liquide introduit dans chaque ampoule.

Elles sont alors plongées dans l'eau bouillante dont la température fut de 98° pendant tout le temps qu'ont duré ces mesures.

Au bout de 2 minutes on prélève une ampoule et l'on titre à la soude N/10 la quantité d'acide qui s'y trouve. En divisant la lecture de la burette par le poids du liquide on a la quantité de soude qui correspond à 1 gr. du mélange au temps zéro.

D'abord nous avons fait le raisonnement suivant :

La moitié de l'acidité au début est due à l'acide organique et la moitié à l'acide sulfurique. L'acide organique se saponifiant seul nous déduirons de toutes les mesures suivantes (ramenées à 1 gr.) la quantité de soude prise par l'acide sulfurique qui sera constante et par conséquent égale à la moitié de la soude exigée par le mélange au temps zéro.

Nous avons voulu vérifier ce raisonnement en faisant sur quelques ampoules une séparation des deux acides par extraction

à l'éther. Nous nous sommes alors aperçu qu'il était faux. En effet la quantité d'acide sulfurique disparaît avec le temps.

Aussi avons-nous dû recommencer en nous astreignant cette fois à séparer les deux acides à chaque mesure et à titrer chacun d'eux séparément. L'ampoule est donc cassée dans un petit décanteur et agitée avec 25 cc. d'eau et 25 cc. d'éther. L'eau est versée dans un second décanteur et l'éther restant est lavé avec 20 cc. d'eau que l'on ajoute ensuite à la première fraction aqueuse. Les 45 cc. d'eau ainsi rassemblés sont agités avec 20 cc. d'éther. L'eau est alors décantée dans un erlenmeyer et les deux portions d'éther rassemblées sont de nouveau lavées avec 10 cc. d'eau que l'on joint aux autres dans l'erlen. On titre, dans cette eau, l'acide sulfurique par de la soude N/10 en présence de phénolphtaléine.

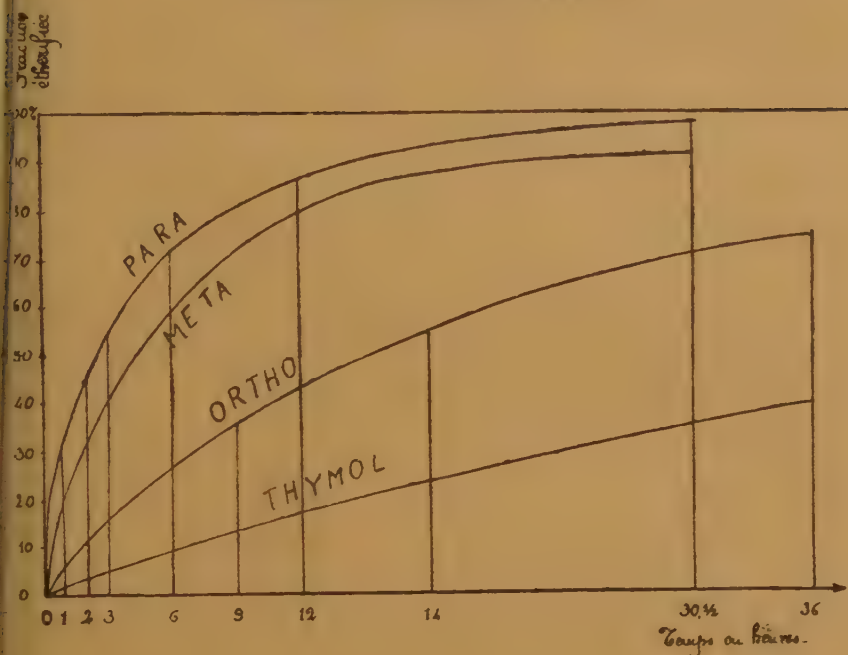
De la portion éthérée on chasse l'éther au bain-marie. On ajoute un peu d'eau et quelques gouttes d'alcool pour dissoudre l'acide salicylique et on fait le titrage à la soude N/10 après avoir mis un peu de phtaléine. Le tableau que nous donnons à la page suivante est le résultat de ces mesures. Une anomalie assez curieuse, que nous n'avons pas pu nous expliquer est la différence relativement considérable entre les chiffres trouvés au temps zéro pour chacun des deux acides.

La teneur en acide sulfurique varie peu et très régulièrement au cours de la réaction, mais il semble qu'il en disparaisse instantanément au début une certaine quantité. Ce n'est pas dû à des décantations défectueuses car nous nous sommes assurés que dans la fraction éthérée, il ne restait pas trace d'ions SO_4 .

RÉSULTAT DES MESURES D'ÉTHÉRIFICATION

TEMPS	N°	POIDS	CC. p ^r SO ₄ H ₂	CC. p ^r AC-PH	SO ₄ H ₂ disp. %	AC-PH éthérifié %
<i>Acide ortho-méthyl-salicylique</i>						
0 h.	1	4,180	16,75	23,65	0 (Hypot.)	0 (Hypot.)
1	2	3,770	14,9	19,6	1,23	7,7
3	3	4,050	14	18,85	2,5	17,52
9	4	3,950	15,4	14,15	2,9	36,64
18	5	3,465	13,35	8,8	3,72	55,05
36	6	4,070	15,8	5,6	4,9	75,75
<i>Acide méta-méthyl-salicylique</i>						
0 h.	17	3,520	15,50	20,25	0 (Hypot.)	0 (Hypot.)
1	15	4,095	17,8	18,45	1,13	21,1
3	18	4,145	17,8	13,9	2,27	41,8
6	16	3,725	15,85	8,55	3,4	60
12	19	3,750	15,75	3,9	4,54	81,8
30 1/2	21	3,630	15,05	1,65	5,69	92
<i>Acide para-méthyl-salicylique</i>						
0 h.	13	3,800	17,1	21,65	0 (Hypot.)	0 (Hypot.)
1	9	3,245	14,45	13	1,1	29,8
2	14	3,640	16,6	11,3	1,5	45,6
16	11	4,005	17,6	6,2	2,23	72,8
12	10	3,455	15	2,15	3,34	85,1
30 1/2	12	3,775	16,25	0,6	4,45	97,2
<i>Acide-phénol du thymol</i>						
0 h.	22	3,920	18,4	22,55	0 (Hypot.)	0 (Hypot.)
1	27	3,645	16,9	20,5	1,07	2,25
3	23	4,045	18,6	22	2,13	5,20
9	24	4,150	18,8	20,55	3,19	13,9
18	26	3,700	16,65	16,4	4,24	22,75
36	25	3,950	17,6	13,75	5,34	30,50

COURBES REPRÉSENTATIVES



CONCLUSIONS

Les résultats obtenus dans nos mesures et concrétisés par les courbes ci-dessus, nous montrent qu'il existe des différences de vitesse considérables dans l'éthérification des acides-phénols.

L'acide du thymol s'éthérifie environ quatre fois moins vite que celui de l'ortho-crésol, quatorze fois moins vite que celui du méta-crésol, et vingt-cinq fois moins vite que celui du para-crésol.

Ces résultats, en ce qui concerne le thymol comparé aux crésols, sont conformes à ce que laissait prévoir la théorie de l'empêchement stérique : plus l'espace est encombré au voisinage de la fonction COOH, et plus lente est la réaction.

Pratiquement ceci nous permet de savoir que lorsque nous éthérifions incomplètement un mélange d'acides-phénols, nous concentrons dans la partie transformée les corps n'ayant pas de substitution au voisinage de la fonction COOH.

SAPONIFICATION

Nous n'avons pas pu faire de mesures de saponification proprement dites car il est impossible d'empêcher qu'à la réaction de saponification ne s'ajoute une réaction secondaire résultant de l'action de la soude sur le sel de l'acide-phénol formé. L'acide est décomposé avec formation de carbonate de sodium et de phénol qui lui-même s'oxyde. Cette réaction qui vient troubler la saponification rend toute mesure illusoire.

Nous nous sommes contenté de vérifier que les différences de vitesses de saponification des divers éthers-sels classent les acides-phénols dans le même ordre que l'éthérification. Ce que nous avons en effet constaté.

CHAPITRE V

Préparation et séparation d'Acides Phénols à partir des Phénols du "Goudron Primaire"

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, la matière première dont nous nous sommes servi dans ces essais fut constituée par des phénols déjà vieux de plusieurs années. Ils avaient été séparés des corps neutres et basiques qui les accompagnaient par traitement à la soude, d'abord en usine, puis au laboratoire, et avaient été fractionnés par de nombreuses distillations successives. Nous les avons nous-mêmes traités à la soude et redistillés avant de nous en servir.

Nous ne décrivons pas dans le présent chapitre toutes les tentatives que nous avons faites pour séparer, par cristallisation de leurs acides-phénols, les constituants acides du goudron primaire; nous ne verrons que les essais intéressants, soit par leurs résultats, soit par les conclusions que l'on peut en tirer pour améliorer la méthode.

PREMIER ESSAI

Nous utilisons pour notre premier essai une fraction à point d'ébullition relativement bas et passant sur un très faible intervalle de température, afin de nous trouver dans le cas le plus simple possible.

Nous sommes partis de 35 gr. de phénols distillant de 202 à 204°, sous la pression normale. Si l'on admet pour cette fraction un poids moléculaire moyen de 108 gr. nous avons $\frac{1}{3}$ de molécule à traiter. Après les avoir versé dans notre flacon de

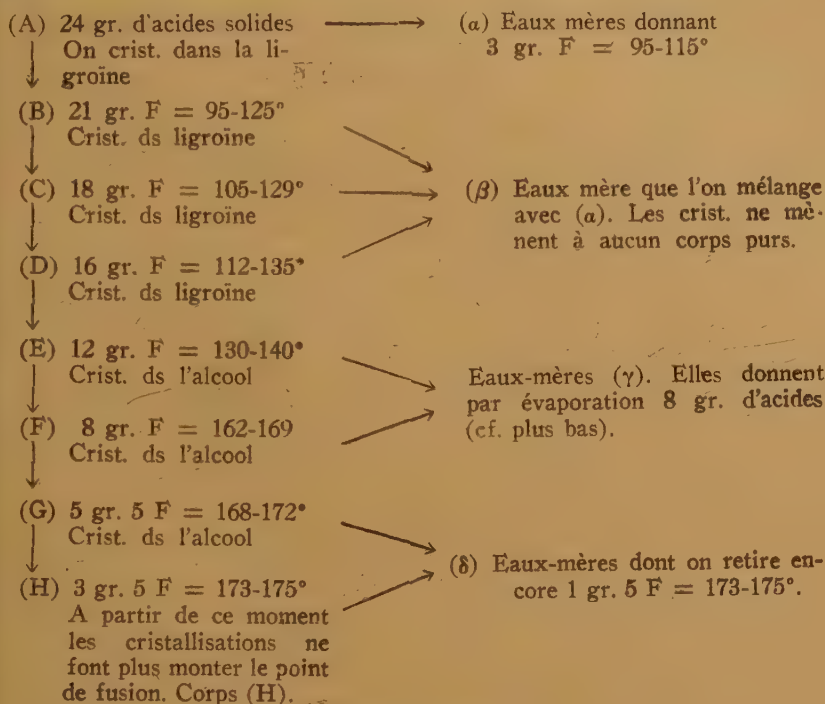
cuivre nous déplaçons par de l'azote tout l'air de celui-ci et nous ajoutons 12 gr. de soude caustique dissoute dans 30 cc. d'eau, puis nous chauffons progressivement au bain d'huile tout en faisant passer un léger courant d'azote. L'eau distille d'abord entraînant un peu de phénol. On achève la dessiccation en maintenant la température à 210° pendant une heure. Nous obtenons 30 gr. de phénate de soude. On les broie et on les fait passer rapidement dans l'autoclave où l'on introduit CO_2 sous une pression de 30 kgs. La pression tombe à 20 kgs en une demi-journée. On isomérisé alors par chauffage à 160° pendant quatre heures, puis par la méthode plus haut décrite, on isole l'acide formé, du phénol qui n'a pas réagi.

L'acide-phénol se présente sous forme d'une huile noirâtre épaisse dont la densité est supérieure à l'eau. On la décante et on la lave à l'eau pour en extraire toutes les impuretés minérales, puis on chasse l'eau qui reste en chauffant au bain-marie sous vide pendant deux heures. Il est à remarquer que lorsque nous avons essayé de sécher les acides-phénols en les mettant en solution dans l'éther ou le benzène et en agitant avec du chlorure de calcium, nous avons toujours eu de mauvais résultats; il doit se faire des composés d'addition. C'est pourquoi nous avons toujours préféré distiller l'eau par chauffage sous vide.

L'huile anhydre obtenue manifeste une très légère tendance à la cristallisation, mais il est impossible de séparer le solide formé de l'huile visqueuse où il a pris naissance sans passer par l'intermédiaire d'un solvant.

Divers essais nous ayant montré que c'est la ligroïne qui semble donner les meilleurs résultats, nous ajoutons à nos acides 300 cc. de ce solvant. La dissolution est complète et le mélange ne présente qu'une seule phase. Puis, très vite, la cristallisation s'amorce; on la complète en refroidissant la solution par le mélange glace-sel. Au bout de deux heures comme la quantité de solide ne semble plus augmenter, on essore. Le poids de solide obtenu est de 24 gr., sa couleur est brun clair, il n'a pas l'aspect cristallin. Des eaux-mères nous n'avons pu retirer aucun solide, quels que fussent les concentrations et les solvants em-

ployés. Les 24 gr. de solide sont soumis à des cristallisations répétées dont voici le schéma :



Traitement des acides retirés des eaux mères (γ)

En neutralisant exactement par HOK on fait le sel de K. Ce sel, cristallisé 3 fois de suite dans l'oxyde de butyle donne un solide et une eau-mère.

Le solide est dissous dans l'eau et traité par l'acide sulfurique. Il en précipite un acide phénol que l'on fait crist. dans l'alcool.

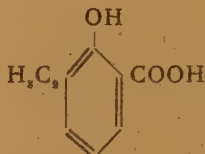
- 1) Crist. F = 132-136 (4 gr.)
- 2) Crist. F = 134-139 (3 gr.)
- 3) Crist. F = 135-139 (2 gr.)

Le point de fusion ne monte pas davantage. Corps (K).

L'eau-mère correspond à 3 gr. de sel de K, qui conduit à un acide qu'on peut amener après 3 cristallisations dans la ligroïne à un point de fusion de 112-112,5. Corps (J).

Le corps (H) fondant à 173-175° a été identifié sans erreur possible avec l'acide méta-méthyl-salicylique. Ce n'est pas encore un produit tout à fait propre puisque le point de fusion de l'acide pur est de 177°. Il se présente sous forme d'aiguilles courtes légèrement colorées. L'épreuve du mélange faite avec l'acide pur précédemment préparé est concluante. Le mélange fond à 175-176°.

Le corps (J) est obtenu en trop faibles quantités pour que nous puissions faire des mesures, ce qui nous empêche d'affirmer son identité. Il a l'aspect cristallin et étant donné son point de fusion 112-112°5, on peut penser qu'il s'agit de l'acide ortho-éthyl-salicylique décrit par Oliveri (1).



Le solide (K) est encore trop impur pour que nous puissions faire des hypothèses sur sa constitution et nous en avons trop peu pour arriver par des cristallisations répétées à le purifier complètement.

De ces essais nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° On peut transformer le mélange des phénols en acides phénols avec d'excellents rendements, mais il n'est pas possible de faire cristalliser tout l'acide obtenu. Les essais ultérieurs ont confirmé ce point et le rapport de l'acide cristallisé à l'acide total est souvent beaucoup plus petit que dans l'essai ci-dessus.

2° Le mélange des phénols est très complexe puisque dans ce cas où nous avons choisi les meilleures conditions pour n'avoir pas de complications nous avons pu montrer la présence de trois corps différents qui sans doute étaient loin d'être seuls.

3° Le nombre des cristallisations nécessaires pour obtenir un corps pur est si considérable que le poids du produit final est trop petit pour en permettre l'étude. Il sera donc bon de prévoir pour

(1) *Gazette chimica italiana* XIII, p. 267.

les essais suivants une quantité d'acides-phénols beaucoup plus considérable que dans cet essai.

4° Les cristallisations par l'eau et l'alcool sont bien plus efficaces pour remonter le point de fusion que celles qui sont faites dans la ligroïne ; mais nous avons constaté, non seulement dans cet essai, mais aussi dans tous ceux que nous avons fait au cours de cette étude, que l'alcool dilué n'est utilisable qu'à partir du moment où le point de fusion commençant de l'acide atteint 130° au minimum ; sinon il précipite une huile et non des cristaux.

Un autre avantage de l'alcool dilué est la possibilité de laisser dans les eaux-mères, la fraction exactement voulue des corps à cristalliser. Il suffit de prélever un poids du mélange égal à celui que l'on veut éliminer, on le dissout dans l'alcool à froid et l'on ajoute de l'eau goutte à goutte jusqu'à ce que l'acide commence à précipiter. A ce moment on ajoute le reste du solide que l'on fait rentrer en solution par chauffage. Il est évident qu'après refroidissement il restera dans les eaux-mères un poids d'acide égal à celui dont on avait saturé l'alcool.

ESSAI SUR LA FRACTION 210°-215°

Nous opérons cette fois sur une quantité plus considérable de produit. Nous mettons en jeu 1,5 molécule de phénol. Etant donnée la faible capacité de notre autoclave nous sommes obligé de faire l'opération en trois fois. Dans chacune d'elle nous traitons 65 gr. de phénols par 20 gr. de soude. Les rendements en acides-phénols varient légèrement d'une opération à l'autre. Ils furent 76 % dans la première, 85 % dans la seconde, 68 % dans la troisième.

La séparation du phénol qui n'a pas réagi est faite comme d'habitude par passage d'un courant de CO₂ dans la solution sodique ; Nous la complétons par un entrainement à la vapeur d'eau sur la masse totale des acides formés. L'acide est ensuite mis en solution étherée et lavé à l'eau. Les décantations sont rendues difficiles par la présence de corps insolubles peu abondants mais qui gênent la séparation des deux couches de liquides.

Finalement on recueille 190 gr. d'acides-phénols anhydres qui forment une masse noirâtre extrêmement visqueuse à froid.

On les met en solution dans la ligroïne et la cristallisation se fait rapidement. On essore et on fait cristalliser à nouveau le filtrat. Mais malgré tout ce que nous avons essayé 2/5 seulement du poids total des acides prennent l'état solide et 115 gr. restent à l'état d'huile noirâtre que nous ne pouvons faire cristalliser.

(Voir ci-contre le schéma des cristallisations successives que nous avons fait subir à ces acides-phénols.)

Au cours de ces cristallisations, nous avons isolé un acide que nous avons marqué (A) fondant à 112-113°. Il est identique à celui que nous avons trouvé dans l'essai précédemment décrit.

Pour le vérifier nous avons fait l'épreuve du mélange qui est concluante. C'est l'acide qui dérive de l'ortho-éthyl-phénol.

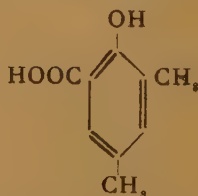
D'autre part les acides (B), (B'), (B'') sont identiques entre eux. Nous en avons en tout 7 gr. que l'on mélange pour les faire cristalliser à nouveau. Le solide obtenu à l'aspect cristallin. Il est très légèrement coloré et fond à 178,5-179°. Nous avons déterminé son poids moléculaire par un titrage à la soude.

Nous avons prélevé 0,29 gr. de l'acide qu'on met en solution dans l'alcool dilué. On titre en présence de phtaléine à la soude N/10. Il a fallu verser 17,3 cc. D'où nous déduisons :

$$\text{Poids moléculaire} = \frac{0,29 \cdot 10.000}{17,5} = 167,6.$$

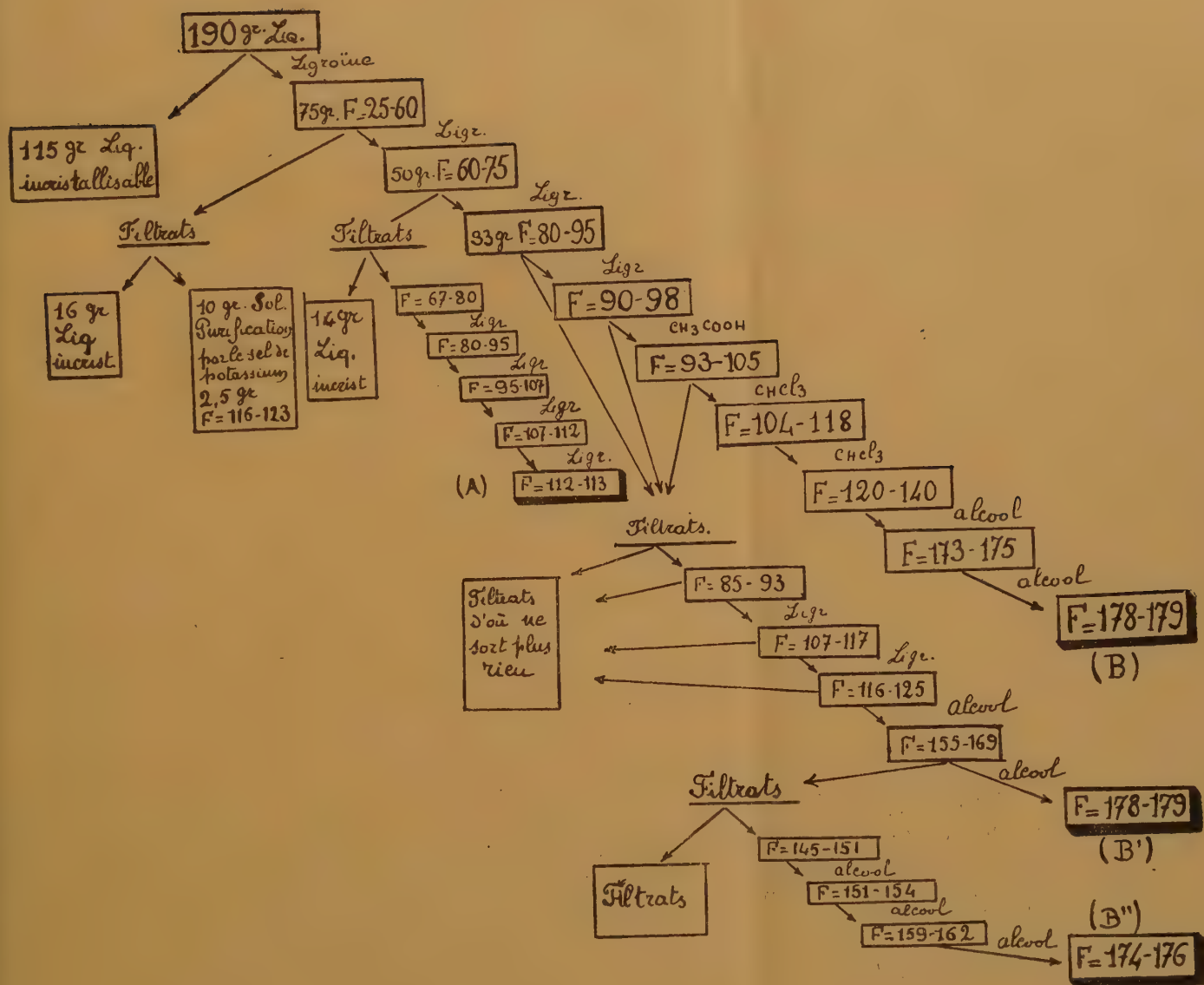
Nous pouvons donc admettre que ce corps est un acide éthyl- ou diméthyl-salicylique; qui ont un poids moléculaire de 166.

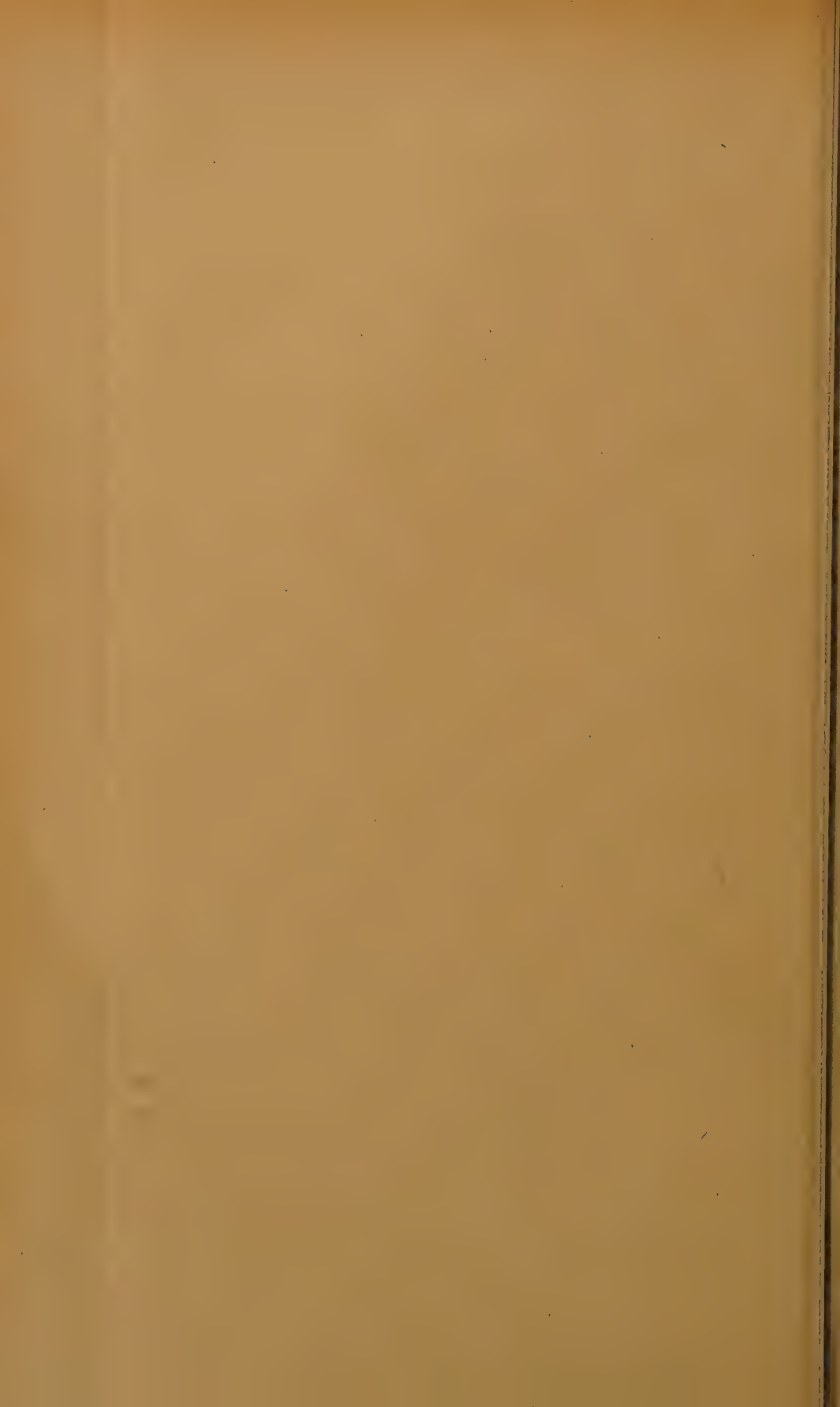
On ne trouve qu'un corps dans ces acides dont le point de fusion soit celui que nous avons obtenu, c'est :



Conclusion. — Dans le mélange étudié il y avait du *métaxy-lénol* 1-3-6.

Au cours d'essais suivants nous avons essayé d'utiliser con-



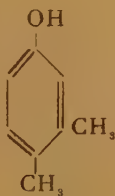


curremment à la cristallisation directe des acides-phénols, de nouveaux procédés de séparation. En particulier les extractions fractionnées à la soude pour séparer les acides d'après leur force; l'action du brome, et enfin la cristallisation des sels de potassium. Ce dernier procédé a l'avantage de substituer des sels solides aux mélanges d'acides qui ne le sont pas ; mais il ne nous a pas donné de bons résultats à cause de l'extrême solubilité des sels de potassium dans des solvants comme l'alcool, ou même l'éther ordinaire. Nous avons dû employer l'oxyde de butyle qui est un solvant très difficile à éliminer ; d'autre part les sels de K précipitent sous forme de boues épaisses d'un essorage laborieux.

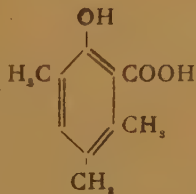
Les résultats positifs obtenus au cours de ces essais ne furent pas très nombreux. Nous pouvons noter seulement :

1° Dans une fraction passant de 227 à 229°, un dérivé bromé $F = 192-195^\circ$. Son poids moléculaire calculé par titrage à la soude est de 261,4. Il s'agit donc du dérivé monobromé d'un acide phénol de poids moléculaire 180. Nous n'avons pas pu l'identifier.

2° Dans la même fraction la cristallisation des sels de potassium nous a conduit à un acide-phénol de poids moléculaire 166. $F = 197-198^\circ,5$. C'est certainement l'acide de l'ortho-xylénol 1-2-4 dont la formule est :



3° Dans une fraction passant entre 240 et 250° le traitement par extraction partielle à la soude nous a permis d'isoler un acide de poids moléculaire 180 fondant à 182-183° qui est probablement l'acide :



ayant le même poids moléculaire et indiqué comme fondant à 181°.

Tous ces essais nous ont montré qu'il y avait lieu d'apporter des modifications à notre méthode. En effet la plus grande partie des acides phénols que nous obtenons est perdue sous forme d'huile qui ne cristallise pas et dont nous ne pouvons par conséquent rien tirer. Cette perte des 3/5 environ de l'acide initial diminue d'une façon désastreuse les résultats que nous espérons obtenir. Il est très probable que nous pourrions la réduire notablement si l'on pouvait purifier en bloc tous les acides phénols avant de les soumettre à la cristallisation. Il serait aussi fort avantageux de pouvoir nous débarrasser des produits colorés qui souillent notre matière première : Les décantations seraient plus aisées et nous obtiendrions en fin de cristallisation des produits plus purs.

Ne possédant pas au moment de ces recherches la pompe de Gaede qui fut mise ensuite à notre disposition, nous ne pouvions songer à distiller directement les acides-phénols car sous le vide de la trompe à eau ils se décomposent et ne distillent pas. Il a donc fallu passer par l'intermédiaire des éthers-sels. Nous avons utilisé ceux de l'alcool méthylique.

ÉTHÉRIFICATION

L'acide-phénol est dissous dans l'alcool méthylique en grand excès. On sature à froid la solution par du gaz chlorhydrique puis on chauffe la solution au bain-marie pendant très longtemps en renvoyant de temps en temps du gaz ClH dans la solution. *L'étherification est très lente* ; il se fait des quantités très notables de chlorure de méthyle. Les rendements sont de l'ordre de 50 %. On neutralise alors à la soude et l'on extrait l'éther-sel avec un solvant, l'acide récupéré est de nouveau soumis à la méthylation.

Nous nous sommes aussi servi de sulfate diméthylique. L'opération va plus vite mais les rendements ne sont pas beaucoup supérieurs. Il faut opérer en plusieurs fois comme avec l'alcool méthylique.

Ces éthers-sels sont fortement colorés mais une simple dis-

tillation sous vide suffit à les purifier. La possibilité de fractionner par rectifications à la colonne n'est pas le moindre avantage de ce procédé de purification des acides-phénols.

SAPONIFICATION

La saponification des éthers-sels des acides salicylique présente d'assez gros inconvénients.

Plus aisée que l'éthérification, elle est cependant loin d'être rapide; ce qui a le grave défaut de laisser longtemps en présence à une température de 100° environ (nécessaire pour la saponification) l'acide phénol et la soude libre. Cette soude détruit une partie de l'acide phénol. Il se fait du carbonate de sodium et du phénol, qui se trouvant lui aussi en présence de soude, s'oxyde très rapidement et colore fortement la solution. Si bien que l'on a une perte notable d'acide et que celui que l'on récupère est souillé de phénol et de produits colorés. Nous pouvons cependant remédier à ce dernier inconvénient en évitant toute arrivée d'air pendant la saponification. Il suffit pour cela de remplir d'azote le ballon où l'on opère, ainsi que son réfrigérant et de relier l'appareil par un tube de caoutchouc à un flacon Deville plein d'azote.

Il n'en reste pas moins que l'acide que l'on obtient est loin d'être un mélange d'acides-phénols purs. Cependant il est utile de traiter l'acide de cette façon pour bénéficier du fractionnement par distillation.

Voici un exemple des essais que nous avons entrepris en utilisant cette méthode :

ESSAI SUR UNE FRACTION PASSANT DE 220° à 225°

Nous partons de 270 gr. de phénols, c'est-à-dire de deux molécules environ, que nous traitons en plusieurs opérations.

Le poids d'acides-phénols obtenu est de 250 gr. Le rendement est donc de 70 % à peu près.

La masse totale est méthylée par action de $\text{H-CH}_3\text{OH}$ et ClH . Il se fait 150 gr. d'éther-sel. Rendement 59 %. On recommence

une seconde étherification sur les acides récupérés. Nous obtenons cette fois 55 gr. d'éther-sel. Rendement 56 %.

Les éthers ainsi préparés sont mélangés et distillés sous une pression de 7 mm . On rejette une petite fraction de tête pour éliminer les phénols s'il en reste, et une assez forte quantité en queue de distillation. On recueille en définitive 195 gr. d'éther-sel entre 95° et 125°.

Une rectification à la colonne nous permet de les séparer en quatre fractions.

25 gr. entre 90 et 104° (A)

40 gr. entre 104 et 110° (B)

35 gr. entre 110 et 120° (C)

87 gr. entre 120 et 130° (D)

Au total : 187 gr.

Traitement de (A). — La saponification de l'éther-sel (A) a été faite par 9 gr. de soude en solution dans 50 cc. d'eau.

Nous pensions en opérant ainsi saponifier la moitié de l'éther puisque les proportions relatives sont d'une molécule et demi de soude pour une d'éther-sel et que la fonction phénol restée libre va absorber une quantité équimoléculaire de soude.

Il n'en a pas été ainsi parce que probablement l'hydrolyse est assez considérable pour que l'on puisse négliger l'action de la fonction phénol sur la soude.

N'ayant pas prévu l'action de l'alcali sur l'acide-phénol salifié, nous pensions suivre la réaction par le titrage de la soude restante. La saponification ne paraissait se faire qu'avec une lenteur extrême. En effet la réaction secondaire en détruisant les salicylates de sodium libérait du carbonate que dans notre titrage, fait en présence de phénolphtaléine, nous prenions pour de la soude n'ayant pas encore réagi. Quand nous avons arrêté la réaction nous croyions n'avoir saponifié qu'une partie de l'éther alors qu'en réalité il n'en restait plus trace. Nous ne récupérons que 6 gr. d'acides-phénols, le reste avait été transformé en phénols et détruit par oxydation en grande partie.

La cristallisation fractionnée des 6 gr. d'acides-phénols nous a conduit à deux corps différents, fondant respectivement à 151-152° et à 175-176°. Un titrage à la soude nous a montré

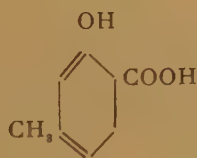
que leur poids moléculaire était 152 pour chacun d'eux. Il s'agit donc des acides du méta et du para crésols. L'épreuve du mélange faite avec les acides que nous avons préparés à partir des crésols purs a été concluante.

Traitement de (B). — L'éther-sel (B) (104-110°) ayant été traité en même temps que (A) et de la même façon a été pareillement détruit en grande partie. Nous n'obtenons que 7 gr. d'acides-phénols solides assez fortement colorés. Les essais de cristallisation directe ne nous donnèrent aucun résultat. Nous tentons alors la bromuration. Les 7 gr. d'acides sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone, et traité par 50 cc. d'une solution 1,1 normale. Il précipite un dérivé bromé que l'on fait cristalliser dans le tétrachlorure. Il fond initialement à 135-160°

Par 6 cristallisations successives dans l'alcool dilué, on arrive à un corps bien cristallisé fondant de 216 à 217°,5. On détermine son poids moléculaire à la soude : 0,455 gr. nécessitent 19,65 cc. de soude N/10. Donc :

$$\text{Poids moléculaire} = \frac{0,55 \cdot 10.000}{19,65} = 232.$$

C'est donc un dérivé monobromé de l'acide d'un crésol; son point de fusion nous montre qu'il ne peut s'agir que de l'acide méta-méthyl-salicylique :



ce que nous vérifions par l'épreuve du mélange.

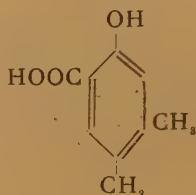
Traitement de (C). — Cette fois nous traitons les 35 gr. d'éther par la quantité théorique de soude : 20 gr. et nous ne chauffons qu'une heure en prenant les précautions nécessaires pour éviter l'oxydation. Nous récupérons 25,5 gr. d'acides-phénols presque incolores. La saponification a été cette fois in-

complète mais il ne s'est fait que de très petites quantités de phénols.

L'acide obtenu est dissous dans la ligroïne où il ne tarde pas à cristalliser, mais en très faible quantité seulement.

On obtient 2,5 gr. de cristaux incolores fondant de 160 à 175°. Trois cristallisations dans l'alcool amène le point de fusion à 199°. Sur 0,2 gr. nous déterminons son poids moléculaire que nous trouvons égal à 169.

Il s'agit donc de l'acide :



qui fond également à 199° et dont le poids moléculaire est 166.

Le reste des acides-phénols ne cristallisant pas nous faisons une extraction partielle à la soude. On traite 23 gr. par 1,8 gr. soude soit 1/3 de la quantité théorique et on extrait la solution à l'éther. De la fraction aqueuse nous précipitons 4 gr. d'un acide qui cristallise dans la ligroïne. Il fond très bas : (avant 60°). Une nouvelle cristallisation nous donne 2,5 gr. fondant de 65 à 85°, une troisième : 1 gr. de 75 à 100°, une quatrième : 0,7 gr. de 97 à 115°, une cinquième : 0,4 gr. de 117 à 124° mais nous ne pouvons poursuivre jusqu'à obtention d'un corps pur à cause des trop faibles quantités de produit à traiter.

Sur le reste de l'acide on a encore essayé de continuer les extractions fractionnées à la soude mais sans parvenir à un résultat satisfaisant.

On rassemble alors tout l'acide qui refuse de cristalliser pour en faire le sel de sodium. La préparation de celui-ci est faite en traitant l'acide par une solution de butylate de sodium dans de l'alcool butylique. Il précipite un sel mais nous ne pouvons arriver à l'essorer et nous sommes obligés de revenir en arrière par l'acide sulfurique.

Alors nous essayons la bromuration par le brome en solu-

tion dans C Cl. Il précipite un solide fondant initialement à 134-142° que nous amenons par cristallisations successives à 171-173°. Son poids moléculaire est de 242. Donc il s'agit du dérivé monobromé d'un éthyl-phénol ou d'un xylénol. Très peu sont décrits dans la littérature chimique et nous n'avons pas pu identifier ce produit.

Traitement de (D). — En traitant les 87 gr. d'éther par 40 gr. de soude, soit 1,5 molécule de soude pour une d'éther; et en chauffant deux heures au bain-marie bouillant nous avons cette fois un rendement excellent. En effet nous avons extrait à l'éther la solution sodique, après y avoir fait barboter un courant de gaz carbonique, pour éliminer l'éther-sel et les phénols. Nous ne retirons que 3 gr. d'huiles à odeur phénolique. Et dans la solution sodique nous trouvons 76 gr. d'acides-phénols. Rendement 95 %. On fait cristalliser cet acide phénol dans la ligroïne. On retire ainsi 13,5 gr. d'un solide fondant de 135 à 187°. Il se purifie très rapidement puisqu'en trois cristallisations nous l'aménons à 198-199°.

Son poids est alors de 8 gr. Nous vérifions que ce corps est le même que celui que nous avons précédemment trouvé dans la fraction (C) et aussi auparavant dans une fraction de phénol distillant entre 227 et 229°. C'est bien encore l'acide de l'orthoxylénol 1-2-4.

Le reste des acides ne cristallise plus. Nous essayons l'extraction fractionnée à la soude. De cette manière nous transformons 14 gr. en sels de sodium à côté de 7 gr. qui restent à l'état libre. L'acide obtenu à partir de ce sel de sodium est mis à cristalliser dans la ligroïne. On en retire encore de l'acide fondant à 199° identique au précédent. Mais en plus nous isolons dans les filtrats une toute petite quantité d'un acide bien cristallisé.

Point de fusion : 132 à 133°.

Poids moléculaire trouvé : 168. C'est donc l'acide d'un éthyl-phénol ou d'un xylénol. Nous n'avons pas pu l'identifier.

Sur le reste de l'acide nous avons fait des essais de bromuration qui ne nous ont donné aucun résultat.

Conclusions de cet essai. — Nous avons mis en évidence dans

la fraction de phénol traité du méta- et du para-crésol, de l'ortho-xylénol 1-2-4 et nous avons isolé :

1° Le dérivé bromé d'un acide dont le poids moléculaire est 166. Le point de fusion de ce dérivé étant 171-173°.

2° Un acide de poids moléculaire 166 fondant à 134°.

Il est à remarquer la présence de crésols dont le point d'ébullition est 202° dans cette fraction qui a distillé de 220 à 225°.

Ceci prouve bien que la distillation même répétée d'un mélange de phénols est loin de le fractionner d'une façon satisfaisante.

Par ailleurs nous avons fait un essai sur une fraction distillant de 230 à 235° en employant la méthode qui vient d'être décrite.

Il ne nous a pas donné beaucoup de résultats : Nous retrouvons l'acide fondant à 199° (O-Xyl. 1-2-4) et un autre acide bien cristallisé fondant à 138° que nous n'avons pas identifié.

Les essais faits sur des fractions à point d'ébullition plus élevé ont échoué à cause des trop faibles quantités de phénols dont nous disposions ce qui nous a empêché de pousser jusqu'au bout la purification des mélanges d'acides-phénols.

CHAPITRE VI

DISTILLATION DE "GOUDRON PRIMAIRE"

Dans les recherches précédentes nous avons été souvent arrêtés à cause de la trop faible quantité de matière première mise en œuvre.

Les quantités d'acides-phénols purs isolées sont très faibles et même nous n'avons souvent pas pu arriver à jusqu'à un individu chimique tant les pertes sont considérables au cours des cristallisations. Le remède consiste évidemment à traiter à la fois une masse plus considérable d'acides-phénols mais nous disposons de trop petites quantités de phénol pour cela. Ceux de M. Paira, que nous avons utilisés jusqu'ici sont en assez faibles quantités, surtout pour les fractions un peu élevées (celles dont le point d'ébullition dépasse 225°).

D'autre part le traitement brutal que ces huiles ont subi à l'usine pour séparer le phénol des corps neutres a dû être funeste à beaucoup de phénols à structure fragile : On a, en effet, soumis à un courant d'air, la solution bouillante des phénates de sodium. Bien des corps ont dû être détruits par cette oxydation énergique.

Pour ces diverses raisons nous avons jugé nécessaire de faire l'étude d'un goudron brut, tel qu'il est obtenu en usine, et de le traiter en lui faisant subir le moins de dégradations possibles.

Le traitement de quantités relativement considérables de produits est rendu possible à l'institut chimique de Nancy, qui possède un appareillage de distillation permettant d'opérer sur 100 Kgs. de matière à la fois.

Le goudron que nous devons distiller doit être très bien dé-

shydraté sinon il se produit des mousses qui rendent la distillation presque impossible.

C'est ainsi que nous avons dû renoncer à traiter un échantillon de goudron mis à notre disposition par les Mines de Bruay. Il contenait 35 % d'eau environ et nous n'étions pas outillés pour décanter une aussi grande masse de produit.

Le goudron primaire que nous avons utilisé, nous a été fourni par M. AB-DER-HALDEN qui a bien voulu venir lui-même nous donner quelques conseils pour sa distillation. Qu'il me permette de lui adresser tous mes remerciements.

Ce goudron a été fait aux usines de Carling. Il a l'aspect d'un liquide noir très visqueux. La quantité mise à notre disposition est de 180 Kgs. à peu près.

Avant de traiter toute cette huile nous avons fait sur 1 kgr. un essai au laboratoire pour voir comment elle se comportait à la distillation.

Le goudron est bien déshydraté : il contient 2 % d'eau seulement. Malgré cela il faut prendre beaucoup de précautions au début de la distillation. Si l'on chauffe trop vite il se forme des mousses qui envahissent tout l'appareil et entraînent au dehors le goudron que l'on voulait distiller. En élevant très lentement la température entre 95 et 125° on évite cet engorgement et l'eau distille goutte à goutte. Elle entraîne des produits d'une odeur infecte, qui se décantent assez bien. Nous avons recueilli 20 gr. d'eau ayant entraîné 15 gr. d'huile. Au total 3,5 %.

La température du liquide monte alors rapidement jusqu'à 150° sans qu'il distille quoi que ce soit. A partir de ce moment il commence à passer une huile d'odeur désagréable. On laisse monter la température de la vapeur jusqu'à 180°. Le poids du distillat est alors de 112 gr. (11,2 %). Maintenant les phénols doivent commencer à passer. On recueille encore 58 gr. jusqu'à 210° (5,8 %).

Ensuite la distillation se poursuit régulièrement ; il faut chauffer beaucoup et calorifuger l'appareil.

On laisse monter la température de la vapeur jusqu'à 300°. A cette température il passe une huile verdâtre qui a tendance à cristalliser. D'ailleurs entre 280 et 300° le distillat est très peu abondant.

De 210 à 280° nous avons recueilli 420 gr. d'huile et 20 seulement de 280 à 300°.

En résumé il a distillé :

3,5 % d'eau + huile entraînée
61 % d'huile (112 + 58 + 420 + 20)

Il reste dans le ballon un brai assez fluide à chaud mais qui devient dur et cassant en refroidissant. Il représente 37 % du poids du goudron.

Muni de ces renseignements nous allons maintenant entreprendre la distillation de la totalité de notre goudron. Voici la description de l'appareil qui nous a servi.

La chaudière de l'alambic est en fer. Le fond est légèrement bombé à l'intérieur et son diamètre est sensiblement égal à sa hauteur. Sa capacité totale est de 120 litres. Elle est munie d'un tube de niveau.

Un couvercle en forme de calotte sphérique, y est ajusté par un joint plastique et des boulons. Deux gaines thermométriques y sont fixées. L'une plonge jusqu'au fond de la chaudière et sert à observer la température du liquide, l'autre déborde très peu à l'intérieur et donne celle de la vapeur. Deux robinets permettent l'un le remplissage de l'appareil ; l'autre de faire une rentrée d'air lorsque l'on distille sous pression réduite.

Le chauffage est assuré par quatre puissantes rampes à gaz.

La vapeur qui distille est amenée par un tuyau dans une pièce, séparée de la chaudière par une cloison, pour écarter tout risque d'incendie.

Cet appareil se monte de quatre façons différentes :

1° On peut recueillir le distillat directement :

- a) A la pression normale ;
- b) Sous pression réduite.

2° On peut faire barboter les vapeurs dans une colonne à plateaux et recueillir ensuite le distillat :

- a) A la pression normale ;
- b) Sous pression réduite.

Quand on travaille à la pression normale on reçoit le liquide

directement dans le récipient où l'on veut le conserver. Dans l'autre cas il tombe dans un tonneau métallique soudé à l'appareil et dans lequel une pompe actionnée par un moteur électrique maintient le vide désiré.

Ce tonneau est muni d'un tube de niveau et d'un robinet qui permet de le vidanger.

Nous avons résolu de conduire notre opération de la façon suivante :

1° Distillation à la pression ordinaire, sans plateaux, pour éliminer l'eau, les produits de têtes et le brai ;

2° Fractionnement de la portion retenue dans la précédente distillation, en nous servant cette fois de la colonne à plateaux.

Pour remplir la chaudière nous montons l'appareil comme pour la distillation sous pression réduite, puis nous faisons le vide dans la chaudière. Ceci nous permet d'y faire aspirer au moyen d'un gros tube de verre, le goudron qui nous a été livré dans un tonneau. L'opération est faite rapidement et proprement, malgré la grande viscosité du goudron primaire.

Nous introduisons 90 litres de goudron dans l'appareil. Puis on change le montage pour distiller sous la pression normale sans plateaux.

Nous allumons alors les 4 rampes à gaz et nous faisons circuler l'eau de réfrigération. La température du liquide monte rapidement ; elle atteint 95° en 40 minutes à peu près. Nous fermons à ce moment 2 becs de gaz sur les 4, pour éviter qu'une ébullition trop rapide ne favorise la formation de mousses. Mais la précaution est insuffisante, car après un début de distillation correct, l'appareil se met soudain à déborder. On éteint immédiatement le gaz. Mais une dizaine de litres de goudron sont sortis de l'alambic. Nous les recueillons d'ailleurs et les remettons dans le tonneau pour être distillés dans l'opération suivante.

Après cette alerte nous reprenons la distillation, en chauffant avec une seule rampe à gaz jusqu'à ce que la température du liquide atteigne 130°. La vapeur qui passe pendant ce temps a une température de 95 à 99°.

On recueille quatre litres de distillat c'est de l'eau qui entraîne un volume égal au sien d'huile à odeur très désagréable, due

probablement à des produits sulfurés. On ouvre alors tous les becs de gaz, la température du liquide monte rapidement à 215° et il ne passe plus que quelques gouttes d'eau. A ce moment le thermomètre plongé dans la vapeur monte d'un seul coup de 99 à 150°, et la distillation commence.

Nous mettons de côté toute la fraction de tête qui distille entre 150 et 210°. Son volume est de 13 à 14 litres.

Ce qui passe ensuite est recueilli dans une tourie pour être redistillé avec la colonne.

Il passe :

5,5 litres	de 210 à 227° (17°)	en 16 minutes
5	— de 227 à 238° (11°)	en 15 —
5	— de 238 à 253° (15°)	en 18 —
5	— de 253 à 266° (13°)	en 19 —
5	— de 266 à 283° (23°)	en 23 —

Au total une quarantaine de litres, dont 25,5 entre 210 et 283°.

Nous n'osons pas aller plus loin de peur de rendre le brai trop visqueux pour qu'il puisse être soutiré par le robinet de vidange de la chaudière. On laisse refroidir le brai jusqu'à 200° et on ouvre le robinet. Contrairement à ce que nous craignons le brai est très liquide ; il dégage une abondante fumée verdâtre et se solidifie en refroidissant.

On vide la chaudière le plus complètement possible et après l'avoir mise en relation avec la pompe à vide on la remplit avec le reste du goudron primaire. La seconde distillation est en tous points semblable à la première, mais se passe cette fois ci sans accident car, instruit par la précédente expérience nous éliminons l'eau assez lentement pour éviter l'engorgement.

De plus nous poussons la distillation un peu plus loin puisqu'on a vu que le goudron sort facilement de la chaudière. On arrête lorsque la température de la vapeur atteint 300°. Le volume d'huile recueilli est de 14 litres entre 150 et 210° ; de 30 litres entre 210 et 300°.

Nous avons soin de ne pas soutirer tout le brai mais d'en laisser une dizaine de litres pour pouvoir pousser jusqu'au bout la seconde distillation des huiles recueillies, sans trop les surchauffer.

DISTILLATION AVEC PLATEAUX

Nous avons eu quelques difficultés au cours de cette seconde distillation, parce que la colonne de l'appareil n'est pas faite pour travailler à des températures aussi élevées.

Nous aurions pu essayer de faire la distillation sous pression réduite mais nous n'avons pas osé le risquer. En effet, si l'huile de goudron distille bien à la pression normale, les essais faits au laboratoire nous ont montré que sous pression réduite il en allait tout autrement. L'appareil s'engorge avec une extrême facilité, même si l'on ne le remplit qu'au tiers. Or s'il est assez facile au laboratoire de surveiller l'ébullition et de régler le chauffage en conséquence, on ne peut guère le faire dans un alambic métallique où il est impossible de voir ce qui se passe. Il n'y a pas de lanternes sur l'appareil et rien ne nous préviendrait de l'engorgement, si ce n'est le remplissage trop rapide du tonneau où se rassemble le distillat. Mais le mal serait déjà fait et tout serait à recommencer à l'aveuglette comme la première fois sans meilleures chances de réussite.

D'autre part nous voulons fractionner le distillat en le recueillant par portions de 5 litres. Il faudrait à chaque fois casser le vide, soutirer le liquide et refaire le vide ; pendant ce temps la colonne refroidirait et l'engorgement serait presque inévitable, lors de la reprise de l'opération.

C'est pourquoi nous sommes obligé de travailler à la pression normale. Nous avons calorifugé de notre mieux la colonne au moyen d'épais cartons d'amiante sur lesquels nous avons enroulé un gros cordon isolant spécial.

Les plateaux de la colonne sont formés de plaques métalliques percées de petits trous. Etant donnés le faible diamètre de ces orifices et la grande viscosité de l'huile de goudron, nous craignons que le liquide, qui forcément se condense en grande partie au début de l'opération, ne puisse redescendre dans la chaudière par le tube ménagé à cet effet au bas de la colonne. Il se produirait une surpression qui cesserait brusquement au début de la distillation sous vide avec plateaux ; pour éviter cela nous avons opéré de la façon suivante : On monte l'appareil comme si on allait faire une distillation sous vide avec plateaux, et on maintient une dépression de 15 centimètres de mercure dans tout l'ap-

pareil au moyen de la pompe. Puis nous chauffons la chaudière où nous avons mis les 55 litres d'huile à redistiller. (Ce qui fait 65 litres avec le brai que nous avons laissé).

Quand la température de l'huile atteint 110° il passe un petit peu d'eau (un litre environ) sans incidents. Elle se rassemble dans le tonneau de l'appareil; nous ne nous en occupons plus.

Puis la température monte sans que rien ne distille. Les premières fractions de vapeurs qui passent dans les tuyaux ont une température de 190° . Comme nous l'avions prévu cette vapeur vient se condenser dans les deux premiers plateaux qui s'échauffent. Puis en laissant brusquement rentrer l'air par le haut de la colonne nous créons une surpression qui fait refluer vers la chaudière le liquide condensé.

On ferme alors le robinet, la dépression se rétablit, et l'engorgement reprend, mais cette fois, dans les plateaux 3 et 4 les deux premiers étant suffisamment chauds pour que le liquide n'y stationne pas en trop grosse quantité. De cette façon on chauffe toute la colonne. On diminue alors progressivement la dépression et quand elle est devenue nulle on change le montage pour distiller à la pression normale. Les premières gouttes commençaient à distiller, quand se produisit un accident. Le robinet de vidange de la colonne était soudé à l'étain et la température de la vapeur arrivant au bas de la colonne fit fondre cette soudure. L'huile bouillante condensée dans la colonne tomba par cette ouverture qui laissa aussi se dégager la vapeur et le liquide entraîné par celle-ci depuis la chaudière. Nous perdons ainsi une dizaine de litres de produit. Il faut ensuite laisser échapper la fumée suffocante qui se dégage, démonter la colonne et la réparer.

Quand tout est remis en état il ne reste plus qu'à recommencer l'opération. Cette fois tout se passe sans incidents et la distillation se poursuit normalement. Nous utilisons 4 plateaux seulement sur les six que comporte la colonne et cependant la distillation est très lente.

Les premières gouttes sont noirâtres, elles passent quand la température du quatrième plateau atteint 190° . Il passe $1/2$ litre pendant que la température monte de 190 à 199° . Le liquide s'est éclairci.

Nous avons noté au cours de la distillation les indications suivantes :

OBSERVATIONS	TEMPERATURES				
	CHAUDIÈRE		COLONNE		
	Liquide	Vapeur	1 ^{er} Plat	2 ^e Plat	3 ^e Plat
15 h. 53'. Il a distillé 1/2 L. de 190 à 199°.	266° Niv. 52 L.	223°	215°	200°	199° 204°
16 h. 4'. Il a distillé 1 L. de 199 à 204°. Nous recueillons maintenant dans le bidon n° 1 (Cap. 5 L.). Vitesse de dist. 1 L. en 15'.	269°	226°	218°	205°	204° 222°
A partir de 16 h. 51', nous remplissons le bidon n° 2. Vitesse de dist. 1 L. en 14' Tempér. initial: 222° Temp. finale : 231°	291° à 17 h. 25'	245°	231°	226°	225°
A partir de 18 h. nous remplissons le bidon n° 3. La tempér. est de 231° au début. Elle est montée à 235° puis est redescendue. Les pertes de chaleurs sont trop considérables. On arrête à 18 h. 50'. 3 L. seulement.	301° à 18 h. 38'	252°	239°	234°	233°

Somme toute, notre tentative de distillation avec colonne à plateaux s'est terminée par un échec puisque nous n'avons pu aller au delà de 235° . A cette haute température les pertes de chaleur compensent l'apport de calories donné par les rampes à gaz ; nous ne pouvons continuer.

Nous avons donc été obligés de supprimer le passage des vapeurs à travers la colonne et de distiller directement ce qui restait dans la chaudière. On recueille encore quatre bidons de 5 litres, entre des températures très mal déterminées, puisque nous ne pouvons lire que la température de la vapeur dans la chaudière ; le tableau précédent nous montre que les chiffres lus à cet endroit sont beaucoup plus élevés que la température véritable de la vapeur qui vient se condenser.

Nous arrêtons l'opération quand la température lue au thermomètre est de 320° .

Il a fallu recommencer au laboratoire ces fractionnements en nous servant de ballons de 3 à 4 litres surmontés d'une colonne à spirale de plomb. Un long tube refroidi par de l'eau condense la vapeur et amène le distillat dans des bidons de 5 litres, où nous le conservons.

Tout le matériel de distillation est en Pyrex pour résister aux brusques variations de températures que lui fait subir la montée de la vapeur à 200 ou 300° .

Nous recommençons plusieurs fois ces opérations en nous servant de la méthode qu'a décrite M. Paira dans sa thèse (page 113).

Nous constatons que l'intervalle de température est toujours bien plus grand lors d'une seconde distillation que ne le laissait prévoir la première. Par exemple, l'huile du bidon N°2 avait été recueillie sur la colonne à plateau entre 222° et 231° . A la redistillation (sur 2,5 litres) nous avons trouvé :

200 cc.	de 205° à 210°
750 cc.	de 210° à 220°
1000 cc.	de 220° à 230°
500 cc.	de 230° à 240°

Nous nous sommes arrêtés après deux distillations au laboratoire à cause du temps et des difficultés que représente la manipulation de si grande quantité de produit. Les fractions

sont recueillies sur un intervalle de 10° depuis 220° à 280°. La teneur en phénol atteint 50 % pour les premières fractions et 30 % environ dans les dernières.

Modifications apportées à la méthode précédente

Le traitement des huiles de goudron primaire que nous venons de distiller nous a conduit à apporter quelques modifications à la méthode précédemment décrite.

Tout d'abord, comme nous voulons traiter une plus grande quantité de produit à la fois, les appareils qui nous ont servi jusqu'ici sont insuffisants. Nous en avons fait faire de nouveaux d'une capacité bien supérieure.

Pour le séchage du phénate de sodium nous employerons désormais un vase conique de cuivre rouge. Son diamètre à la base est de 18 cm. et sa capacité de deux litres. Un litre de liquide versé dans ce récipient n'occupe qu'une hauteur de 4 à 5 centimètres ce qui favorise l'évaporation. Le grand volume laissé libre nous permet en outre de faire la dessiccation sous pression réduite. Précédemment cela nous était rendu impossible par les mousses qui en se produisant, faisaient déborder le récipient. Avec notre nouvel appareil rien de semblable à craindre. Ceci nous donne l'avantage d'une dessiccation plus rapide, avec une dépense d'azote réduite au minimum.

Nous avons aussi fait faire un autoclave bien plus grand que le précédent. D'un diamètre de 18 cm., il a une capacité de quatre litres. Il est donc facile d'y traiter 1 kg. de phénate de sodium à la fois.

Le plus grand changement que nous ayons apporté au traitement des huiles de goudron est la *suppression de la séparation préalable des corps acides*.

Cette séparation est nuisible à beaucoup de corps contenus dans les huiles à analyser car elle exige leur traitement par une solution de soude. Malgré toutes les précautions prises on ne peut éviter de manipuler à l'air la solution de phénate de soude qui s'oxyde avec une incroyable rapidité. Outre les dégradations qu'elle fait subir aux phénols cette opération a de multiples inconvénients.

Elle exige, en effet, pour 1 kg. de phénols, 4 litres de soude à 10 % un volume au moins égal de solvants organiques, des décantations, et des lavages fort longs, puis il faut neutraliser la soude, décanter et distiller ; au total une suite d'opérations nombreuses, très lentes et fastidieuses, qu'il faudrait recommencer pour chaque fraction.

Or la méthode que nous employons nous permet de nous dispenser de tout ce travail et de ses multiples inconvénients.

Soit par exemple à traiter un kilogramme d'une huile passant de 240 à 250°.

Un dosage sur une petite quantité nous renseigne sur sa teneur en phénol. Supposons 35 %. Nous mettrons dans le récipient où nous faisons la dessiccation 1 litre d'huile totale (650 cc. d'huiles neutres ou basiques, et 350 cc. de phénols). Nous comptons pour cette fraction un poids moléculaire moyen de 180. Nous ajouterons donc à notre huile deux molécules (80 gr.) de soude en solution très concentrée. Comme nous pouvons faire ce mélange rigoureusement à l'abri de l'air et que nous n'ouvrons plus le flacon jusqu'à ce que le phénate de sodium soit parfaitement sec, nous éviterons le mieux qu'il se puisse faire, l'oxydation des produits à traiter. Tous les corps basiques ou neutres vont distiller, seuls resteront les corps acides fixés par la soude.

Distillation des acides-phénols. — Nous avons apporté une autre modification importante aux essais précédents.

La purification de la masse totale des acides-phénols est, avons-nous vu, fort difficile à faire. L'artifice qui consiste à passer par l'intermédiaire des éthers-sels et à saponifier ensuite ceux-ci, est loin de nous donner entière satisfaction, comme nous l'avons expliqué au chapitre précédent. Une séparation physique semblait s'imposer : la distillation, mais nous n'avions pas pu l'aborder parce que, même sous le vide de la trompe à eau, les températures qu'il faudrait atteindre sont beaucoup trop hautes et nos acides se décomposent au lieu de distiller. Comme nous n'étions pas outillé pour travailler sous une pression plus réduite nous avons dû abandonner cette idée.

Mais au moment où nous entreprenions l'étude de ce nouveau

goudron, il fut mis à notre disposition une pompe rotative à huile, de GAEDE.

Elle nous a permis de maintenir dans les appareils de distillation une pression de 1 à 2/10 de m/m. de mercure. Dès lors nous avons pu distiller les acides-phénols et les débarrasser complètement et sans pertes, des produits colorés qui nous gênaient. Les cristaux obtenus à partir des acides ainsi distillés sont beaucoup plus blancs et bien mieux cristallisés que les précédents.

Ces deux modifications : Traitement des huiles brutes, et distillation des acides-phénols font que le phénol subit un minimum de dégradation. Ce sont les seuls changements que nous ayons apportés à la méthode précédemment décrite. Mais nous avons opéré sur de plus grandes quantités et sur des fractions à point d'ébullition un peu plus élevé.

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES HUILES BRUTES DE GOUDRON PRIMAIRE

PREMIER ESSAI. FRACTION PASSANT DE 230 A 240°

Teneur de l'huile en produits acides

Nous commençons par déterminer la teneur de ces huiles en produits acides. Pour cela nous prélevons 50 gr. qui sont agités avec 200 gr. de soude à 10 % dans un décanteur rempli d'azote pour éviter l'oxydation du sel de sodium qui se colorerait avec une très grande rapidité. On extrait à l'éther de pétrole et l'on décante à l'abri de l'air la fraction aqueuse qui ne renferme plus alors que les phénols sous forme de sel de sodium. On acidifie, on extrait l'éther, puis on distille les phénols. On en recueille 20 gr. Notre huile renferme donc 40 % de produits acides.

TRANSFORMATION EN ACIDES-PHÉNOLS

L'appareil de séchage sous vide est monté de la façon suivante : D'abord un flacon Deville qui sert de générateur d'azote, et qu'un robinet à trois voies permet d'isoler et de remplir, sans casser le vide dans le reste de l'appareil. Ce flacon est relié par un tube rempli de Cl_2Ca au récipient métallique où se fait le séchage. A la suite de celui-ci on place un réfrigérant descendant aboutissant à un rectificateur pour condenser et recueillir le distillat. Le vide est fait à la trompe à eau et observé au moyen d'un manomètre à mercure. L'appareil doit être absolument étanche pour éviter toute rentrée d'air pendant les quatre ou cinq heures que dure le séchage.

Nous versons dans le vase de cuivre 1 kilog. d'huile brute, puis nous faisons le vide dans l'appareil. Fermant alors le robinet qui le relie à la trompe à eau on ouvre celui du flacon Deville; l'azote remplit tout l'appareil. A ce moment on ajoute lentement au phénol une solution refroidie de 130 gr. de soude dans 250 cc. d'eau. La combinaison dégage une forte quantité de chaleur et il faut laisser refroidir avant de faire le vide ou il se produirait des mousses qui feraient déborder la solution.

Quand on a rétabli le vide, on chauffe le vase de cuivre au bain d'huile avec précaution. L'eau distille goutte à goutte. Quand il en a passé 200 à 250 cc. on peut chauffer rapidement sans risque d'accidents. Les huiles neutres commencent à distiller vers 100° et se rassemblent dans le rectificateur. Nous recueillons 620 gr. de produits neutres et 463 gr. de phénate sec. Ce phénate qui est blanc réagit avec une vivacité extraordinaire sur l'air humide; pendant le temps nécessaire à le transvaser dans l'autoclave il noircit et fume abondamment. On remplit l'autoclave de gaz carbonique qui est absorbé au début rapidement avec dégagement notable de chaleur. Après avoir abandonné l'autoclave pendant une journée, on le chauffe avec un bain d'huile. La masse de l'autoclave étant considérable, la température monte très lentement. Nous arrêtons le chauffage au moment où le thermomètre qui y est plongé marque 150°. Mais, à cause de la surchauffe des parois, la température continue à s'élever et atteint 180°. C'est à cette surchauffe qu'il faut probablement attribuer le mauvais rendement obtenu dans cet essai.

Après refroidissement de l'appareil on y trouve un produit brun foncé qui se dissout assez difficilement dans l'eau bouillante. Sans chercher à séparer les phénols qui n'ont pas réagi, on ajoute 500 cc. d'acide sulfurique à 40 %. Il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique et l'on perçoit très nettement l'odeur de l'hydrogène sulfuré, puis il se sépare une huile noirâtre. On ajoute au mélange 500 cc. d'éther, mais la présence de produits insolubles gêne considérablement la décantation;; on est obligé pour les éliminer de filtrer tout le liquide. On sépare alors la couche éthérée, puis on élimine le solvant. La masse qui reste dans le rectificateur est de 475 gr. Elle est composée de phénols et d'acides-phénols. Nous les avons séparés par

distillation sous la pression de 1 m/m de mercure maintenue par la pompe de Gaède. Le phénol distille vers 80°, bien avant les acides-phénols. Mais la cassure est moins nette que nous ne nous y attendions tout d'abord et dans les autres essais nous avons abandonné ce procédé qui présente cependant l'avantage d'éviter une décantation.

Il distille 200 gr. de phénols et il reste 275 gr. d'acides. Le rendement a donc été mauvais :

$$\text{Rendement} \frac{275. \ 144}{463. \ 166} = 50 \%$$

Ceci tient sans doute à la surchauffe que nous avons signalée.

DISTILLATION DE L'ACIDE-PHÉNOL

Nous avons fait des essais de distillation d'acides-phénols sur une petite quantité de ceux que nous avons obtenu à partir des phénols de Nomexy et l'opération s'était faite sans aucune difficulté; les acides distillent vers 130-160°.

Ici, au contraire, nous avons éprouvé quelques ennuis. Dans le mélange se trouvent un ou plusieurs acides peu stables (peut-être s'agit-il de ceux qui possèdent plusieurs fonctions phénol). Si bien qu'après un début de distillation correct, nous avons eu, à la température de 140° un dégagement de gaz carbonique. Immédiatement la pression remonte dans l'appareil et la distillation cesse. La pompe ne maintient plus qu'une pression de 5 m/m et l'on caractérise CO_2 dans les gaz qu'elle rejette. Si l'on essaie de chauffer davantage la décomposition s'accroît et la pression remonte à 10, puis 15 m/m, sans qu'il ne distille rien. Nous risquons en insistant de détruire tous nos acides.

Nous avons alors adopté la solution de laisser fonctionner la pompe en maintenant la température de 150°. Au bout de quelque temps, l'acide instable est complètement détruit et le vide remonte progressivement. La distillation reprend d'elle-même quand la pression tombe au-dessous de 1 m/m. Après quoi tout se passe normalement.

Une autre difficulté est la viscosité de l'acide-phénol. Aussitôt que les vapeurs ont franchi le col du rectificateur, elles vien-

nent se condenser dans le tube de dégagement, la distillation étant trop lente pour réchauffer celui-ci. Le liquide est tellement visqueux qu'il ne coule pas mais reste dans le tube et le bouche. Il se produit aussitôt une surpression dans le rectificateur qui sert de chaudière et la distillation s'arrête.

Quand le tube se débouche, le liquide qui s'est surchauffé entre violemment en ébullition et l'appareil s'engorge. Nous avons pu parer à cet inconvénient en employant un rectificateur muni d'un très large tube de dégagement et en laissant à celui-ci la longueur strictement nécessaire pour adapter le second rectificateur. Mais ceci nous enlève tout espoir de fractionner les acides-phénols par distillation à la colonne.

CRISTALLISATION DES ACIDES-PHÉNOLS

Le poids d'acide recueilli dans cette distillation est de 213 gr.; ils ont passé de 130 à 175°; mais cet intervalle de température ne signifie pas grand chose car la pression n'est pas restée absolument constante : elle oscille de 0,5 à 1,5 m/m de mercure. Le distillat se présente comme une masse presque incolore, très légèrement jaune et tellement visqueuse à la température ordinaire qu'elle met plusieurs heures à se déplacer dans le ballon si l'on change la position de celui-ci. Au bout d'un certain temps des cristaux commencent à se former dans la masse. On y ajoute alors 500 cc. de ligroïne et l'on chauffe pour la faire entrer en solution. Au refroidissement il se produit une cristallisation assez abondante. On essore le solide obtenu et on le refait cristalliser. La purification se fait rapidement et nous donne 10 gr. d'un acide très blanc.

Point de fusion : 186-187°.

Poids moléculaire trouvé par titrage à la soude : 167.

Les filtrats sont réunis à l'acide qui n'a pas cristallisé. On chasse la ligroïne et l'on distille à nouveau sous une pression inférieure à un millimètre. Mais cette fois nous fractionnons l'acide en trois portions à peu près égales. Les températures de distillations n'ont pu être déterminées avec certitude pour la raison plus haut citée.

La fraction de tête passe approximativement de 130 à 140°.

La fraction de cœur de 140 à 150° et la dernière de 150 à 168°. Par action de la ligroïne, on arrive à faire cristalliser les deux premières fractions mais non la dernière.

La portion 130-140°, qui peut-être contient encore un peu de phénol, ne donne pas de cristaux abondants. Ils se purifient très difficilement, les intervalles de fusion ne diminuant presque pas malgré les pertes consenties. On arrive à une toute petite quantité d'acide fondant à 142°, différant de tous ceux que nous avons isolés jusqu'ici.

La fraction 140-150° nous donne un acide fondant à 199°. Il est identique à celui que nous avons isolé précédemment dans les phénols de Noméxy : c'est celui de l'ortho-xylénol 1-2-4.

La dernière fraction est bromée, puisqu'elle se refuse à cristalliser. 25 gr. de brome se fixent sur les 52 gr. d'acides qui constituent cette portion, mais la précipitation des dérivés formés est peu abondante. On les fait cristalliser dans le tétrachlorure, puis dans la ligroïne. Le point de fusion remonte avec une lenteur extrême bien qu'à chaque essai nous laissions une fraction importante du solide dans le filtrat. On arrive finalement à un intervalle de fusion 100-110° qui ne diminue plus et qui ne nous permet de tirer aucune conclusion.

Un autre essai sur une fraction 140-150° nous a fourni, dans la transformation en acide, des rendements supérieurs à celui que nous venons de citer mais il ne nous a pas donné beaucoup de résultats. Nous avons utilisé toutes sortes de modes de fractionnement : distillation, extraction partielle à la soude, cristallisation des acides, de leurs sels de sodium, puis de leurs dérivés bromés avec peu de succès. Les produits purs retirés ont été :

1° Un peu d'acide fondant à 142°, semblable à celui de la fraction 130-140°.

2° Un autre fondant à 128° sur lequel nous n'avons, pas plus que sur le précédent, pu mettre de nom.

Le mélange de ces phénols qui n'ont subi que le minimum de dégradations et qui, par conséquent, contiennent beaucoup de corps très fragiles, est beaucoup plus difficile à traiter que celui que nous avons étudié au chapitre V. Les cristallisations sont beaucoup plus laborieuses et l'on ne parvient pas à faire remonter rapidement le point de fusion des corps obtenus, si

bien que l'on n'arrive qu'à de toutes petites quantités d'acides-phénols purs à partir de quantités relativement élevées d'acides bruts.

Nous n'avons d'ailleurs pas eu le temps de faire beaucoup d'essais sur les huiles du goudron que nous avons distillées, étant donné le temps considérable que demandent ces opérations.

Retour au phénol à partir de l'acide-phénol

Dans le but de faciliter l'identification des corps obtenus à la suite de nos divers essais, nous avons cherché à repasser aux phénols à partir des acides salicyliques. Nous avons d'abord pensé qu'il suffisait de chauffer, puisque au cours des distillations que nous avons faites, nous avons constaté la décarboxylation de ces acides. Mais les rendements sont très mauvais et la réaction s'accompagne de décomposition des phénols eux-mêmes. Comme nous ne disposons que de très petites quantités de produits nous devons chercher à faire le phénol pur du premier coup, avec les meilleurs rendements possibles.

C'est en faisant passer les vapeurs d'acides sur de très petites quantités de baryte anhydre que nous avons eu les meilleurs résultats. Toutefois la réaction est rendue difficile par le fait qu'on ne peut pas distiller les acides-phénols purs. Ils se subliment.

Le dispositif que nous avons adopté est le suivant :

Un tube fermé, très court, dans lequel on place 1 gramme d'acide-phénol, vient aboutir dans un petit four électrique horizontal où nous plaçons de la baryte pulvérisée. On chauffe ce four à 250°. En chauffant très fortement le tube fermé, on arrive à faire passer les vapeurs dans le four où elles se décomposent; le phénol vient se condenser à la sortie de l'appareil. On le purifie par cristallisation.

Nous n'avons fait que quelques essais parce que nous possédons très peu de matière première. La réaction se fait sans difficultés pour l'acide salicylique; moins bien pour les acides méthyl-salicyliques et devient très délicate pour les acides à poids moléculaires plus élevés. Les deux seuls acides que nous possédions en quantités suffisantes sont ceux qui fondent à 199° et

187°. Sur le premier nous avons réussi la décarboxylation du premier coup avec un rendement de 90 %. Le phénol obtenu cristallise parfaitement. Son point de fusion est 62°5. C'est donc bien le xylénol 1-2-4 que nous avions prévu.

Trois essais sur l'acide fondant à 187° ne nous ayant pas donné de résultats satisfaisants, nous n'avons pas continué de peur de détruire sans profit tout l'acide dont nous disposons. La température qui convient à la décomposition des acides n'est pas la même pour tous. Il faudrait étudier chaque cas en particulier et pour cela avoir à sa disposition plus de matière première que nous n'en avons.



CONCLUSIONS

Au cours de travail, nous avons cherché à mettre au point une méthode de séparation du goudron primaire que l'on puisse appliquer à des quantités relativement considérables de produits.

Nous avons fait dans le premier chapitre un bref résumé des méthodes que nous avons successivement essayées et qui ne nous ont pas donné les résultats escomptés.

Le second chapitre contient la description de la méthode de transformation des phénols en acides salicyliques que nous avons adoptée; les suivants traitent de la préparation de quelques acides-phénols purs, des mesures de solubilité de ces acides et de leurs dérivés bromés, ainsi que des mesures comparatives de vitesse de réaction des acides-phénols. Les réactions étudiées sont :

La bromuration, l'éthérification et la saponification des éthers-sels.

Dans le cinquième chapitre, nous donnons les résultats obtenus dans l'étude de quelques fractions de phénols provenant d'un goudron débarrassé d'huiles neutres et vieux déjà de plusieurs années. Nous n'avons pas travaillé sur les fractions à point d'ébullition inférieur à 200 degrés où Paira avait trouvé du phénol et de l'ortho-crésol.

Nous avons isolé au cours de cette étude :

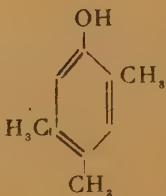
1° Dans une fraction passant de 202 à 204°, l'acide méta-méthyl-salicylique et un acide dérivant très probablement de l'ortho-éthyl-phénol.

2° Dans une fraction 210-215°, le même acide venant de l'ortho-éthyl-phénol et l'acide de méta-xylénol 1-3-6.

3° Dans une fraction 227-229°, le dérivé bromé fondant à 192-195° d'un acide de poids moléculaire 180 (non identifié), et l'acide-phénol de l'ortho-xylénol 1-2-4.

4° Dans une fraction 240-250°, un acide de poids molécu-

laire 180, fondant à 182-183°, qui est vraisemblablement l'acide du phénol :



Ces résultats ont été obtenus par cristallisation directe des acides-phénols bruts.

5° Dans une fraction 220-225°, nous avons étherifié l'acide et fractionné l'éther-sel par distillation.

Nous avons mis en évidence :

a) *En tête de distillation*, les éthers des acides, du méta- et du para-crésol, et dans les résidus qui ont été saponifiés et bromés, nous avons encore isolé le dérivée bromé de l'acide du méta-crésol.

b) *Dans les portions suivantes*, nous avons caractérisé le dérivé de l'ortho-xylénol 1-2-4, et, après bromuration, isolé un dérivé fondant à 173°, de poids moléculaire 242 (non identifié). Enfin nous y avons trouvé un acide F = 132-133° de poids moléculaire 166 (non identifié).

6° D'une fraction 230-235°, nous avons isolé deux acides. L'un fond à 199°, c'est l'acide de l'ortho-xylénol 1-2-4. L'autre fond à 138°; nous ne l'avons pas identifié.

Au chapitre VI, nous donnons la description de la distillation d'une masse importante de goudron primaire, que nous avons traitée dans un appareil semi-industriel; puis nous notons les modifications que, pour traiter les huiles obtenues, nous apportons à la précédente méthode. Les deux principaux changements: le traitement de l'huile totale, sans isoler préalablement les phénols, et la distillation sous pression très réduite des mélanges d'acides-phénols.

Enfin au dernier chapitre, nous notons les observations que nous avons pu faire, en traitant des fractions à point d'ébullition assez élevé de ce nouveau goudron primaire et les résultats obtenus.

Nous avons isolé, outre le xylénol 1-2-4, un certain nombre d'acides que nous n'avons pu identifier. Le plus abondant provient d'une fraction passant de 230 à 240°; il fond à 187°, et son poids moléculaire est 166. Dans la même fraction, nous avons retrouvé l'acide fondant à 199°; dans une autre portion plus élevée, un acide fondant à 142°, et un autre fondant à 128°.

Enfin, nous avons cherché à passer des acides salicyliques substitués aux phénols correspondants. Nous avons ainsi isolé comme corps parfaitement pur le xylénol 1-2-4, à partir de son acide provenant lui-même du traitement du goudron primaire.

DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

PRÉPARATION DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ PAR OXYDATION DE L'AMMONIAC

Vu et approuvé :

Nancy, le 10 octobre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 12 octobre 1933.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Président du Conseil de l'Université,*

L. BRUNTZ.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER	
ESSAIS D'OXYDATION ET DE NITROSATION	15
Oxydation	15
Dérivés nitrosés	17
CHAPITRE II	
SYNTHÈSE DES ACIDES PHÉNOLS	19
Séparation d'un mélange de méta et para crésols	22
Essai sur un phénol de goudron primaire	23
Conclusions de ces essais	24
Distillation des phénols	25
Constantes et dérivés des acides-phénols	27
CHAPITRE III	
PRÉPARATION DE QUELQUES ACIDES PHÉNOLS	29
Préparation des phénates de sodium anhydre	29
Fixation du gaz carbonique sous pression	31
Préparation de quelques acides-phénols purs	34
CHAPITRE IV	
MESURE DES VITESSES DE RÉACTION DES ACIDES PHÉNOLS	41
Bromuration des acides-phénols	41
Solubilité des dérivés bromés	48
Éthérification des acides-phénols	50

CHAPITRE V

PRÉPARATION ET SÉPARATION D'ACIDES-PHÉNOLS A PARTIR DES PHÉNOLS DU GOUDRON PRIMAIRE	57
--	----

CHAPITRE VI

DISTILLATION DE GOUDRON PRIMAIRE	71
Modifications apportées à la méthode précédente	80

CHAPITRE VII

ÉTUDE DES HUILES BRUTES DE GOUDRON PRIMAIRE	83
CONCLUSIONS	91

